



# Etude de formation d'hémi-carbure de tantale (Ta<sub>2</sub>C) par l'intermédiaire d'un procédé de cémentation sous pression réduite

Dominique Cotton

## ► To cite this version:

Dominique Cotton. Etude de formation d'hémi-carbure de tantale (Ta<sub>2</sub>C) par l'intermédiaire d'un procédé de cémentation sous pression réduite. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, 2015. Français. NNT : 2015DIJOS010 . tel-01213990

**HAL Id: tel-01213990**

**<https://theses.hal.science/tel-01213990>**

Submitted on 9 Oct 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE BOURGOGNE  
UFR Sciences et Techniques

THÈSE DE DOCTORAT  
Pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE  
Discipline : Sciences  
Spécialité : Chimie - Physique

Par **Dominique COTTON**  
Soutenue le 07/07/2015 à Dijon

Etude de formation d'hémi-carbure de tantale ( $Ta_2C$ ) par l'intermédiaire  
d'un procédé de cémentation sous pression réduite

Directeur de thèse  
**Vincent VIGNAL**

Co-directeur de thèse  
**Philippe JACQUET**

**Jury**

Eli Saúl PUCHI-CABRERA	Professeur, Université Centrale du Venezuela	Rapporteur
Luc PICHON	Maitre de conférences, Université de Poitiers	Rapporteur
Sébastien FAURE	Dr Ingénieur de recherche, CEA Valduc	Examinateur
Alain IOST	Professeur, Arts et Métiers PARISTECH, Lille	Président
Philippe JACQUET	Dr Enseignant-chercheur, ECAM Lyon	Co-directeur de thèse
Vincent VIGNAL	Directeur de recherche CNRS, ICB Dijon	Directeur de thèse

*"Savoir s'étonner à propos est le premier pas fait sur la route de la découverte"*  
*Louis Pasteur*

# Remerciements

Le travail de thèse présenté ici est un partenariat entre le CEA Valduc, l'ECAM Lyon et le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (LICB). J'ai tout d'abord été accueilli à l'ECAM Lyon où la grande majorité des essais de cémentation a été réalisée, le reste de la thèse a été réalisé au LICB dans un second temps. Je tiens à remercier le CEA et la Région de Bourgogne pour avoir financé ces travaux de recherche.

J'exprime toute ma gratitude à mes encadrants Vincent VIGNAL, Philippe JACQUET et Sébastien FAURE pour leur soutien et leurs conseils pendant ces trois années de thèse.

Je remercie Luc PICHON et Eli Saúl PUCHI-CABRERA pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Alain IOST pour avoir participé au jury de thèse.

Un grand merci aux membres du Pôle MAS de l'ECAM : Pierre LOURDIN, Sandra SIMON, Claire RIGOLLET, Atila ATLI, Jean-Philippe NOYEL, Viannet BESNAULT, Christine BILLON-LANFRAY, David KROL et Kevin ANTOULY, ainsi que Pierre-Yves BENEVISE, Jean-Louis AROSIO, Norbert BRUSQ et Antoine GAGNEUX pour les bons moments passés lors de nos repas de midi.

Je remercie Jean-Marc VICTOR, Pascal THOMARON et Cyril PICHON pour leur assistance lors de mes moments de galères techniques.

J'exprime mes remerciements à Souhil SEGHIR-OUALI, Alexandre CAYZAC, Serge VIALA, Vincent CAILLÉ et Yann MARCHESSE pour leurs conseils et leur soutien lors mes premières heures d'enseignement.

Je remercie Alexis VAUCHERET et Jean-Noël CHARVET pour avoir été mes compagnons de voyage durant mes nombreux allers-retours en train entre Mâcon et Lyon.

Je remercie Pierre SINARDET et Marc DEVIENNE de la société BMI, pour leur expertise et leurs connaissances techniques nécessaires à la maîtrise du four BMICRO.

Un grand merci à Frédéric HERBST et à Nicolas GEOFFROY pour leur aide et leur expertise en matière d'analyses EBSD et DRX.

Je tiens également à remercier les membres de l'équipe M<sub>4</sub>OXE. J'ai une pensée toute particulière pour Sébastien CHEVALIER, Tony MONTESIN, Virgil OPTANASANU, Lionel COMBEMALE et Ioana POPA.

Je remercie Bérangère, Olivier, Stéphanie, Marc, Laurence et toutes les personnes que j'ai côtoyé au CEA Valduc pour leur aide et pour leur disponibilité lors de mes brefs passages sur le site.

Je tiens à remercier mes prédécesseurs doctorants Tarek et Hubert, pour m'avoir montré la voie à suivre sur le long chemin de la thèse.

Je souhaite remercier mes collègues de l'ECAM : Adrien, Sandrine, Jérôme, Sana, Océane ainsi que mes collègues de l'UB : Jean-Baptiste, Nicolas S, Vincent R, Vincent D, Armand, Djibi, Florent, Jocelyn, Lamice et Paulina, pour les bons moments passés ensemble durant ces trois années.

Je remercie enfin ma famille et mes amis pour leur attention et leur soutien tout au long de la réalisation de cette thèse.

# Résumé

Le tantale est un métal très dense ( $d = 16,6$ ) et fond à très haute température ( $2996^{\circ}\text{C}$ ), ce qui en fait un matériau potentiellement utilisable pour des creusets utilisés en pyrochimie. La littérature montre qu'il est possible d'améliorer la résistance à la corrosion par un traitement de cémentation. En effet, la corrosion intergranulaire du tantale est stoppée par la présence de précipités de  $\text{Ta}_2\text{C}$  aux joints de grains. L'obtention du Ta saturé carbone avec  $\text{Ta}_2\text{C}$  aux joints de grains en surface ( $\text{Ta}(\text{C}) + \text{Ta}_2\text{C}$ ), très pauvre en carbone, demande une bonne compréhension et une maîtrise de la cémentation du tantale.

La réalisation d'un cycle de cémentation sur des échantillons de tantale provoque l'apparition à la surface du tantale d'une couche de TaC (en surface) et d'une couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$  sous jacente. Un travail sur la réduction du flux de carbone à la surface du tantale a permis d'étudier les premiers stades de formation des couches de carbures de tantale. Ces conditions particulières de cémentation favorisent la croissance en épitaxie des couches de carbures sur le substrat Ta. Les analyses EBSD ont permis de mettre en évidence les relations cristallographiques entre chaque phase.

Lors d'un cycle de cémentation, la croissance des couches de carbures doit être contrôlée du fait que celles-ci soient très riches en carbone. Plusieurs types de paramètres peuvent influencer sur la croissance des couches : les paramètres de cycles (temps et température de cémentation) et des paramètres extérieurs aux cycles de cémentation, tels que la surface des échantillons. L'influence de ces paramètres sur la cinétique de croissance des couches a été étudiée. En complément des essais, la simulation numérique avec le logiciel CASTEM© a été utilisée afin d'étudier la diffusion du carbone dans le tantale. Les données expérimentales permettent d'ajuster les variables du modèle comme le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale. La réalisation d'un recuit sous vide après cémentation permet d'obtenir en surface des microstructures autres que le TaC. Le recuit fait diffuser le carbone contenu en surface vers le cœur du tantale. Une étude a permis de déterminer les paramètres du traitement de recuit, pour obtenir en surface, au choix : du TaC, ou du  $\text{Ta}_2\text{C}$ , ou du  $\text{Ta}(\text{C}) + \text{Ta}_2\text{C}$ .

**Mots clés** : cémentation basse pression, tantale, carbone, diffusion, carbures, précipités, cinétique, recuit

# Abstract

Tantalum is a very dense metal ( $d = 16.6$ ) and has a very high melting temperature of  $2996^{\circ}\text{C}$ . This material is particularly required for crucibles used for pyrochemical applications. Early studies show that a carburizing treatment enhances corrosion resistance from liquid metals. Indeed, the intergranular attack of tantalum is stopped by  $\text{Ta}_2\text{C}$  precipitates, which occupy the grain boundary regions. The production of the carbon saturated tantalum with  $\text{Ta}_2\text{C}$  precipitates requires a good understanding of tantalum carburizing.

A carburizing treatment on tantalum sample causes the emergence of a TaC layer on surface and  $\text{Ta}_2\text{C}$  layer just below. A reduction of carbon flow has enabled the study of the first steps of tantalum carbides formation. This specific condition of carburizing leads to an epitaxial growth of carbide layers on tantalum substrate. EBSD analysis highlights the crystallographic relations between each phase.

Tantalum carbide layers are highly carbon concentrated. So the growth of carbide layers has to be controlled during the carburizing treatment. Several parameters may affect carbide layers growth : process parameters (time and temperature of carburizing treatment) and external parameters such as the reactive surface of the samples. The influence of these parameters on tantalum carbide growth kinetics has been studied. In addition, the diffusion of carbon in tantalum has been modeled with CASTEM© software. Experimental data are used to compute parameters of the model, such as carbon diffusion coefficient in tantalum.

Other microstructures than TaC can be obtained on surface by applying an annealing treatment after carburizing. With this treatment, the carbon contained on surface diffuses to the bulk of the metal. Annealing treatment parameters have been determined to get on surface TaC, or  $\text{Ta}_2\text{C}$ , or carbon saturated tantalum with  $\text{Ta}_2\text{C}$  precipitates.

**Key words** : low pressure carburizing, tantalum, carbon, diffusion, carbides, precipitates, kinetics, annealing

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	<b>11</b>
------------------------------	-----------

<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b>	<b>14</b>
---	-----------

<b>I. Présentation du tantale</b>	<b>15</b>
-----------------------------------	-----------

<b>II. Présentation des carbures de tantale</b>	<b>17</b>
---	-----------

A. Le système Ta/C	17
--------------------	----

B. L'hémi-carbure de tantale Ta <sub>2</sub> C	18
--	----

C. Le monocarbure de tantale TaC	20
----------------------------------	----

D. Les autres phases du diagramme Ta - C	24
--	----

1. La phase ζ ou Ta <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	24
---	----

2. La phase Ta <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	24
--	----

3. Le tantale avec carbone en solution solide, Ta(C)	25
--	----

<b>III. Présentation des techniques de cémentation du tantale</b>	<b>27</b>
---	-----------

A. Cémentation par carbone solide	27
-----------------------------------	----

B. Cémentation atmosphérique	28
------------------------------	----

C. Cémentation basse pression	29
-------------------------------	----

<b>IV. Présentation de la diffusion du carbone dans le tantale et ses carbures</b>	<b>29</b>
--	-----------

A. Diffusion du carbone dans le TaC et le Ta <sub>2</sub> C	29
---	----

B. Diffusion du carbone dans le tantale	32
---	----

<b>V. Références</b>	<b>35</b>
----------------------	-----------

<b>Chapitre 2 : Protocoles expérimentaux</b>	<b>42</b>
--	-----------

<b>I. Analyses des échantillons de tantale</b>	<b>43</b>
--	-----------

<b>II. Le four de cémentation BMicro</b>	<b>45</b>
--	-----------

A. Conditions de cémentation	46
------------------------------	----

B. Conditions de recuit	47
-------------------------	----

<b>III. Techniques de préparation des échantillons</b>	<b>49</b>
--	-----------

A. Découpe des échantillons	49
-----------------------------	----

B. Polissage	49
--------------	----

C. Préparation pour analyses EBSD	51
-----------------------------------	----



D.	Attaques métallographiques	51
1.	Attaque avec le mélange HF/HNO <sub>3</sub>	51
2.	Attaque à la silice colloïdale	53
<b>IV.</b>	<b>Techniques d'analyses</b>	<b>54</b>
A.	Analyses optiques	54
B.	Analyses micrographiques haute résolution	54
C.	Analyses cristallographiques	55
1.	Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX)	55
2.	Analyses EBSD	56
a)	Principe de la technique	57
b)	Traitements des lignes de Kikuchi	58
D.	Analyses des propriétés mécaniques	59
<b>V.</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>59</b>

### ***Chapitre 3 : Mécanismes de croissance des couches de carbures de tantale, sous faible flux de carbone*** **61**

<b>I.</b>	<b>Procédure expérimentale</b>	<b>62</b>
A.	Matériaux et cémentation du tantale	62
B.	Préparation des surfaces	63
C.	Procédure de traitement des résultats EBSD	63
<b>II.</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>64</b>
A.	Etude de la zone 1	65
B.	Etude de la zone 2	69
C.	Etude de la zone 3	74
D.	Etude de la zone 4	77
<b>III.</b>	<b>Synthèse des résultats</b>	<b>81</b>
A.	Microstructures vue en coupe	81
B.	Microstructures vue de dessus	82
<b>IV.</b>	<b>Conclusions</b>	<b>83</b>
<b>V.</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>84</b>

### ***Chapitre 4 : Etude de la cémentation du tantale*** **86**

<b>I.</b>	<b>Caractérisation des phases de cémentation</b>	<b>87</b>
-----------	--	-----------

A.	Observations visuelles des échantillons	87
B.	Identification des phases de cémentation	87
C.	Etude cristallographique des couches de carbures de tantale	89
1.	Nature des phases et taille de grains	89
2.	Analyse globale des orientations cristallographiques	91
3.	Analyse par figure de pôles des relations cristallographiques	92
D.	Caractérisation de la couche de TaC	94
E.	Caractérisation de la couche de précipités de Ta <sub>2</sub> C	96
1.	Observations micrographiques	96
2.	Identification des précipités de Ta <sub>2</sub> C par DRX	96
3.	Formation de la couche de précipités de Ta <sub>2</sub> C	97
4.	Répartition des précipités de Ta <sub>2</sub> C dans la matrice Ta	98
5.	Relations cristallographiques entre précipités de Ta <sub>2</sub> C et matrice Ta	101
<b>II.</b>	<b>Croissance de couches de carbures de tantale et de la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C</b>	<b>102</b>
A.	Influence du temps et de la température de cémentation	102
1.	Etudes des couches de carbures de tantale de surface	102
2.	Etude des ratios d'épaisseurs de couches de carbures	107
a)	Influence du temps de cémentation	107
b)	Influence de la température de cémentation	108
3.	Etude de la couche de précipités de Ta <sub>2</sub> C	111
B.	Influence de la surface des pièces à cémenter	113
C.	Conclusions sur la croissance des couches de carbures	114
<b>III.</b>	<b>Références bibliographiques</b>	<b>116</b>
 <b>Chapitre 5 : Modélisation de la diffusion du carbone dans le tantale</b>		<b>118</b>
<b>I.</b>	<b>Introduction</b>	<b>119</b>
<b>II.</b>	<b>Modèle numérique</b>	<b>119</b>
A.	Equivalence entre Loi de Fourier et Loi de Fick	119
B.	Mise en données et conditions aux limites	120
1.	Le maillage du modèle	120
2.	Mise en données	121
3.	Etudes de sensibilité	122
a)	Influence du pas de temps de la taille de maille	122
b)	Influence du coefficient de diffusion	123
4.	Conditions aux limites	124

<b>III. Méthode de détermination du coefficient de diffusion du carbone dans le tantale</b>	<b>126</b>
A. Description de la méthode d'analyse inverse	126
B. Données expérimentales utilisées	127
<b>IV. Résultats obtenus et confrontation avec la littérature</b>	<b>130</b>
A. Données obtenues avec le modèle	130
B. Comparaison des données obtenues avec la littérature	130
<b>V. Conclusions</b>	<b>132</b>
<b>VI. Références bibliographiques</b>	<b>132</b>
 <b>Chapitre 6 : Influence du traitement de recuit sur des échantillons de tantale cémentés</b>	 <b>134</b>
<b>I. Evolution des structures de surface</b>	<b>135</b>
A. Caractérisation des structures de surface	135
B. Mécanismes de décomposition des couches de carbures	138
1. Diffusion du carbone des couches de carbures vers le tantale	138
2. Décarburation des couches de carbures par la surface	140
C. Etude de la cinétique de décomposition des couches de carbures	142
1. Analyses des mesures d'épaisseurs de couches	142
2. Discussion sur la croissance de la couche de Ta <sub>2</sub> C	144
D. Transformations de phase du TaC	146
<b>II. Evolution des couches de précipités de Ta<sub>2</sub>C</b>	<b>147</b>
A. Morphologie de la couche de précipités de Ta <sub>2</sub> C après recuit	147
B. Croissance des couches de précipités de Ta <sub>2</sub> C sous recuit	150
1. Mesures d'épaisseurs de couches de précipités	150
2. Hypothèses sur la cinétique de croissance des couches de précipités de Ta <sub>2</sub> C sous recuit	152
<b>III. Conclusions</b>	<b>154</b>
<b>IV. Références bibliographiques</b>	<b>156</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>158</b>
<b>Perspectives</b>	<b>162</b>

# Introduction générale

Le tantale est un métal très dense ( $d = 16,6$ ) et fond à très haute température ( $2996^{\circ}\text{C}$ ), ce qui en fait un matériau particulièrement adapté pour la fabrication des creusets de pyrochimie. Néanmoins, les métaux liquides mis en œuvre dans ces creusets ne sont pas totalement inertes vis-à-vis du tantale. Pour limiter les interactions (diffusion inter ou intra granulaire du métal fondu), l'utilisation de tantale carburé peut constituer une parade. L'apport de carbone modifie en effet la structure du matériau par la formation de carbures de tantale. Une des structures souvent décrite dans la littérature est constituée d'une couche de carbure TaC en surface, puis une couche de Ta<sub>2</sub>C sous-jacent et enfin de couches de moins en moins riches en carbone vers le cœur du matériau. Ce sont précisément ces microstructures particulières, pauvre en carbone, qui sont proposés dans la littérature pour la fabrication de creuset. Malheureusement, l'obtention de ce type de microstructure en surface (Ta saturé carbone avec Ta<sub>2</sub>C aux joints de grains), demande une bonne maîtrise de la cémentation du tantale et sont peu décrites.

Cette étude a pour objet de mieux comprendre les mécanismes de cémentation du tantale ainsi que sur ceux de diffusion du carbone dans le matériau afin de proposer des moyens à mettre en œuvre pour obtenir différentes structures, et en particulier pour avoir en surface du Ta(C) avec Ta<sub>2</sub>C aux joints de grains.

L'étude bibliographique (chapitre 1) présente les propriétés du tantale, son diagramme binaire avec le carbone (système Ta/C), ainsi que les propriétés de ses carbures. Une étude complète a également été réalisée sur le domaine de solubilité du carbone dans le tantale, ces informations étant déterminantes dans la compréhension de la formation des précipités de Ta<sub>2</sub>C. Les 3 grands types de procédés de cémentation du tantale sont ensuite décrits. Enfin, la diffusion du carbone étant le phénomène prépondérant dans la cémentation de tantale, les coefficients de diffusion du carbone dans le tantale et ses carbures sont présentés.

Les procédures expérimentales employées dans la thèse sont décrites dans le chapitre 2. Les conditions de cémentation sont présentées, ainsi que le dispositif de protection des échantillons pour le recuit. Les échantillons de tantale utilisés ont été caractérisés par analyse chimique des impuretés métalliques ainsi que des gaz dissous. Les différents équipements et en particulier le four de cémentation sont décrits et les conditions de cémentation présentées.

Les techniques de préparation des échantillons ainsi que d'analyses métallographiques sont également décrites.

Avant d'aborder la croissance des couches de carbures par cémentation basse pression, les premiers stades de leur formation ont été étudiés afin d'améliorer la compréhension les mécanismes en jeux (chapitre 3). Dans cet objectif, l'apport en carbone durant le traitement de cémentation a été considérablement réduit. Les structures formées ont été étudiées par micrographie optique, MEB haute résolution et EBSD. Ces analyses ont permis de déterminer les relations cristallographiques entre les couches de carbures et le substrat Ta et d'expliquer la morphologie particulière des structures de surface.

Les couches de carbures de tantale étant très riches en carbone, la croissance de celles-ci doit être contrôlée. Le chapitre 4 a permis de déterminer les cinétiques de croissance de ces couches, en fonction des paramètres de cémentation (température et temps de maintien sous gaz carburant). L'influence de la température de cémentation sur le ratio d'épaisseurs  $TaC/Ta_2C$  a été mise en évidence par une synthèse bibliographique. Les micrographies optiques ont mis en évidence l'apparition d'une couche de précipités de  $Ta_2C$  dans la matrice tantale. La non-saturation des échantillons de tantale en carbone a permis d'étudier la cinétique de croissance de cette couche.

En complément, la simulation numérique avec le logiciel CASTEM© a permis d'étudier la diffusion du carbone dans le tantale (chapitre 5). Les données expérimentales permettent d'ajuster les variables du modèle comme le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale dont la valeur est fortement corrélée à la microstructure du métal. Il est alors possible de prédire la profondeur de pénétration du carbone et donc de maîtriser la quantité de précipités de  $Ta_2C$  contenus dans le tantale.

La réalisation d'un recuit sous vide après cémentation permet d'obtenir en surface des composés autres que le  $TaC$ . Le recuit fait diffuser le carbone dans le tantale et décompose les couches de carbures. Une étude (chapitre 6) a permis de déterminer les temps de recuit et les quantités de carbone initiales (contenues dans les couches de carbures) nécessaires à la maîtrise de la microstructure de surface, pour obtenir au choix : du  $TaC$ , ou du  $Ta_2C$ , ou le tantale saturé carbone avec précipités de  $Ta_2C$  aux joints de grains. L'influence du traitement de recuit sur les couches de précipités de  $Ta_2C$  a également été étudiée. A l'aide d'observations micrographiques, le mécanisme de précipitation du  $Ta_2C$  a pu être vérifié et comparé avec les théories exposées dans la littérature.

En conclusion, un bilan des résultats sur la croissance et le recuit des couches de carbures de tantale a été réalisé. Cette synthèse a conduit à la détermination des gammes de traitement permettant d'obtenir en surface le type de microstructure carboné souhaité.

# Chapitre 1

## Etude bibliographique

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique réalisée sur le tantale et ses carbures. La métallurgie du tantale, ses propriétés et applications sont tout d'abord exposées. Le diagramme de phase Ta/C montrant les différentes phases du système binaire est ensuite décrit en détail. Pour conclure ce chapitre, les techniques de cémentation du tantale sont présentées, ainsi que les coefficients de diffusion du carbone dans le tantale et ses carbures.

## I. Présentation du tantale

Le tantale est un élément métallique de numéro atomique 73 et de poids atomique 180,95 g/mol, situé dans la colonne VA du tableau périodique. C'est un métal de couleur gris argenté.

Il a été découvert en 1802 par Ekeberg. C'est un métal rare qui est souvent associé au niobium. Il est principalement extrait d'un tantalate naturel de fer et de manganèse appelé tantalite  $(\text{Fe, Mn})(\text{Ta})_2\text{O}_6$ . Actuellement, la production primaire de tantale est principalement localisée en Australie, au Brésil et en Afrique (Figure 1).

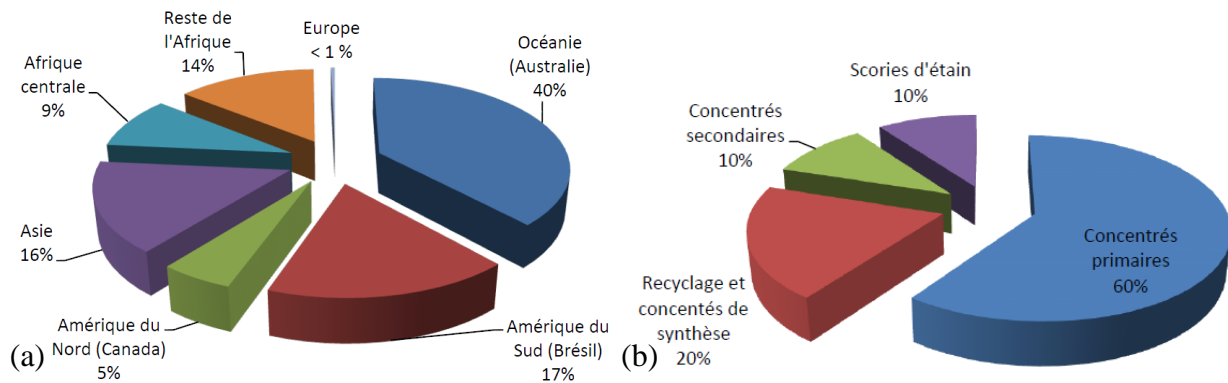


Figure 1 : Répartition mondiale de production de tantale primaire en 2008 (a), Répartition historique des différentes sources de tantale dans l'offre mondiale (b) [1]

La Figure 1 montre que la majorité de la production secondaire du tantale provient du recyclage de chutes de production de composants électroniques ou de carbures de tantale. Une autre source de tantale est le recyclage de composants électroniques usagés. Des concentrés de synthèse provenant de sous-produits de production d'étain contiennent également du tantale.

Le tantale est utilisé dans différents domaines [2], tel que l'électronique, les superalliages, l'électrochimie, l'usinage ou le domaine médical.

Les propriétés réfractaires du tantale rendent ce matériau intéressant dans le domaine de l'aérospatial. Il est également utilisé comme revêtement dans l'industrie chimique du fait de sa grande résistance à la corrosion [3, 4]. Celle-ci est attribuée à la formation spontanée d'une fine couche de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en surface [5]. L'absence de corrosion en milieu physiologique en fait un matériau biocompatible [6]. Des prothèses de hanches, des plaques crâniennes et des stents pour vaisseaux sanguins sont fabriqués avec du tantale [2, 7]. Ce métal sert à la fabrication de



condensateurs, que l'on retrouve pour la fabrication d'appareils électroniques comme les GPS, ordinateurs, téléphones portables, appareils photos, ... Les domaines d'utilisation du tantale sont résumés dans la Figure 2 :

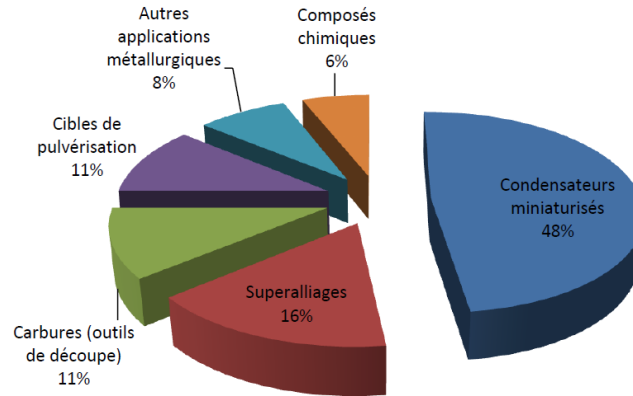


Figure 2 : Domaines d'utilisation du tantale [1]

Les principaux fournisseurs de tantale raffiné et mis en forme sont en Europe H.C Stark, Plansee et Heraeus. Au niveau mondial, les 3 producteurs majeurs de tantale sont H. C. Stark en Allemagne, Cabot Corp. aux Etats-Unis et Ningxia Non-Ferrous Metals Import and Export Corp. en Chine [1].

Quelques propriétés physiques du tantale sont résumées dans le Tableau 1 :

Température de fusion	$2996^{\circ}\text{C} < T_f < 3030^{\circ}\text{C}$ [8]
Coefficient de dilatation (avec T en K et $\alpha$ en $\text{K}^{-1}$ ) Entre 1135 et 2495K	$\alpha = 6,60 \cdot 10^{-6} \cdot (T-300) + 5,2 \cdot 10^{-10} \cdot (T-300)^2$ [9]
Structure cristalline	Cubique centré [10]
Paramètre de maille à $20^{\circ}\text{C}$	$0,303 \text{ nm} < a < 0,305 \text{ nm}$ [11, 12]
Densité	$16,6 \text{ g/cm}^3$ [13]
Dureté à $20^{\circ}\text{C}$ (laminé à froid, puis recuit 1/2H à $2500^{\circ}\text{C}$ )	130 HK [14]
Module d'Young en tension	186 GPa [15]

Tableau 1 : Quelques propriétés physiques du tantale

## II. Présentation des carbures de tantale

### A. Le système Ta/C

Le premier diagramme Ta – C a été publié par Ellinger [10] en 1943. Ce diagramme décrit uniquement deux phases : le TaC et le Ta<sub>2</sub>C. La température de fusion maximale du TaC y est estimée à 4073K et le domaine tantale avec carbone en solution solide (Ta(C)) n'est pas représenté. Une étude menée par Zalabak [16] en 1961 a porté sur les températures de fusion du TaC. Une étude plus complète de Sara *et al.* [17] sur le diagramme Ta – C a permis de délimiter plus précisément les domaines du Ta<sub>2</sub>C et du mélange TaC – C. En 1965, Rudy *et al.* [11] ont publié un diagramme de phase décrivant deux phases supplémentaires : le tantale avec carbone en solution solide et la phase ζ. Cette phase a été pour la première fois décrite en 1958 par Lesser *et al.* [18]. Une compilation de toutes les données sur le diagramme de phase Ta – C a ensuite été réalisée par Storms [8].

La publication récente sur le diagramme Ta – C a été présentée par Gusev *et al.* [19], en 2007. Ce diagramme (Figure 3) décrit plus en détail le domaine de la phase ζ (ou Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) et inclut également une nouvelle phase : le Ta<sub>6</sub>C<sub>5</sub>.

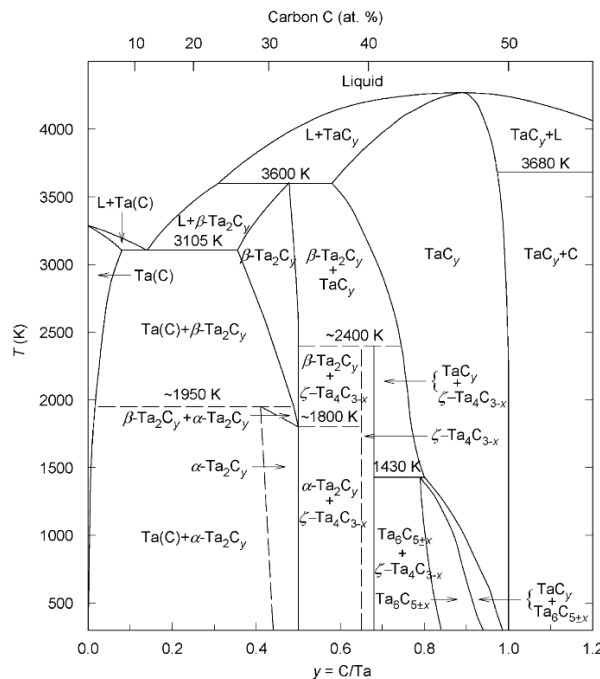


Figure 3 : Diagramme de phase Ta / C [19], où  $y = C/Ta$  et  $0,28 \leq x \leq 0,4$

## B. L'hémi-carbure de tantale $Ta_2C$

L'hémi-carbure de tantale  $Ta_2C$  est un composé de couleur gris argenté. Cette phase existe sur une petite plage de concentrations, au maximum entre 26 % at. et 33,3 % at. en carbone [11]. Celle-ci peut être présente sous forme non-stœchiométrique, c'est-à-dire que les atomes présents dans le sous-réseau de carbone peuvent être remplacés par des lacunes.

Le  $Ta_2C$  présente une réaction de transformation ordre/désordre, entre 1800 et 1950 K selon sa concentration en carbone (Figure 3). Au-delà de cette température de transformation se trouve la phase  $\beta$ - $Ta_2C_y$ . C'est une phase cristallisant sous forme hexagonale L'3 [8] où les atomes de carbone sont placés aléatoirement dans le sous-réseau (Figure 4 b). En dessous de la température de transformation se trouve la phase  $\alpha$ - $Ta_2C_y$ , cristallisant sous la forme rhomboédrique C6 ( $CdI_2$  antitype) [20, 21]. C'est une phase ordonnée où chaque atome de carbone est entouré de 6 atomes métalliques dans un octaèdre régulier (Figure 4 a). Chaque atome métallique a 3 atomes de carbone voisins et équidistants, formant une face triangulaire dans le  $Ta_2C$ . Ce carbure a donc une structure basée sur un réseau hexagonal compact, avec des atomes de carbone ordonnés [21].

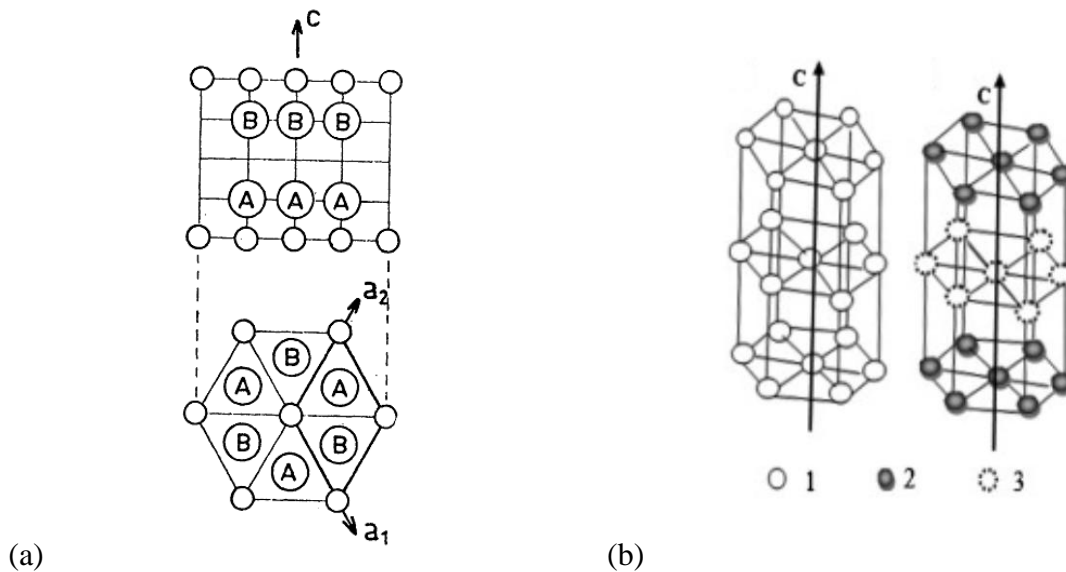


Figure 4 : (a) Structure cristalline C6 du  $\alpha$ - $Ta_2C$  (Atomes A : tantale en position  $z = 1/4$ , atomes B : tantale en position  $z = 3/4$  ; petits cercles : atomes de carbone)[20], (b) Structures type de  $M_2C$ [22], à gauche : L'3, à droite : C6, 1 : sites interstitiels aléatoires, 2 : atomes de carbone, 3 : lacunes

Quelques propriétés du Ta<sub>2</sub>C sont résumées dans le Tableau 2 :

Température de fusion	3240°C < Tf < 3500°C [11, 17, 23]
Coefficient de dilatation linéaire (T en K et $\alpha$ en K <sup>-1</sup> ) (entre 20 et 1000°C)	$\alpha_a = 3,393.10^{-6} + 2,834.10^{-9}T$ [24] $\alpha_c = 1,769.10^{-6} + 3,036.10^{-9}T$ [24]
Structure cristalline à 20°C	Hexagonale compacte, C6, $P\bar{3}1m$ [25]
Paramètre de maille à 20°C	$a_0 = 3,103 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ [21] $c_0 = 4,9378 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ [21]
Densité	15,1 [26]
Dureté à 20°C	787 HV [27] 810 – 947 HV [28]
Module d'Young	530 GPa [29]

Tableau 2 : Propriétés physiques du Ta<sub>2</sub>C

Le Ta<sub>2</sub>C sous stœchiométrique présente des lacunes dans le sous réseau du carbone. La concentration en lacunes influence les dimensions du réseau cristallin du Ta<sub>2</sub>C, comme le montre la Figure 5 :

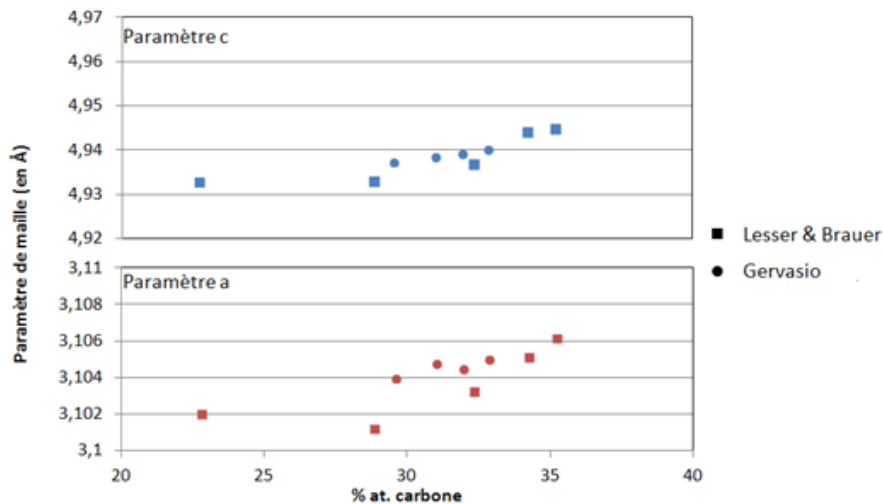


Figure 5 : Paramètres de maille a et c du Ta<sub>2</sub>C en fonction de la concentration en carbone [18, 30]

### C. Le monocarbure de tantale TaC

Le monocarbure de tantale TaC a fait l'objet de beaucoup plus de publications [16, 25, 31 - 38] que le Ta<sub>2</sub>C. Ce carbure a été principalement étudié pour sa dureté et sa température de fusion très élevée. Ces propriétés en font un matériau de choix dans l'usinage, comme revêtement de plaquette de coupe. Ce carbure a été également beaucoup étudié par la NASA pour ces propriétés réfractaires [39].

Le TaC est une phase cristallisant sous forme CFC, type NaCl, B1 (Figure 6). Au même titre que le Ta<sub>2</sub>C, le TaC peut être présent sous forme non-stœchiométrique, où les atomes du sous-réseau de carbone peuvent être remplacés par des lacunes. Cette phase est présente sur une plage de composition entre 42,5 et 50 % at. en carbone selon Lesser *et al.* [18].

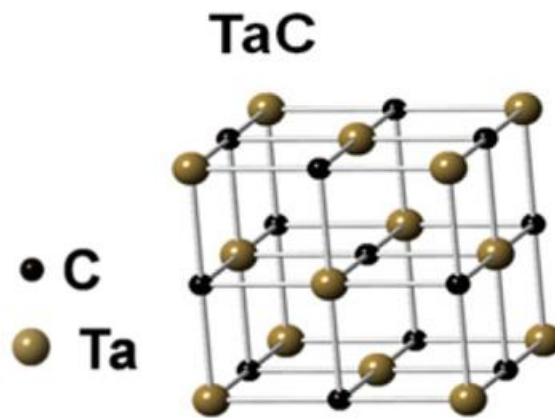


Figure 6 : Schéma de la structure cristalline du TaC [40]

Quelques propriétés de TaC sont résumées dans le Tableau 3 :

Température de fusion	3515 – 3754°C (TaC entre 40,2 % et 47,2 % at. en carbone [16]) 3800°C (avec TaC à 48,5 % at. en carbone) [17] 3983 ± 15°C (TaC à 47 % at. en carbone) [11]	
Coefficient de dilatation linéaire Entre 20 et 1000°C	6,65.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> [41]	
Structure cristalline à 20°C	CFC, B1, type NaCl [10]	
Paramètre de maille à 20°C	4,4545 Å [18]	
Densité	14,48 g/cm <sup>3</sup> [8]	
Microduretés	18 GPa sous 2 N	[42]
	16,3 GPa sous 0,7 N à 20°C	
	5 GPa sous 0,7 N à 500°C	[43]
	2 GPa sous 0,7 N à 1600°C	
Module d'Young du TaC <sub>0,994</sub>	537 GPa [37]	

Tableau 3 : Propriétés physiques du TaC

Comme pour le Ta<sub>2</sub>C, la quantité de lacunes dans le sous réseau de carbone détermine le paramètre de maille du TaC. La variation maximale du paramètre de maille est de 0,04 Å au lieu de 0,01 Å (paramètre c) pour le Ta<sub>2</sub>C. Cette variation de paramètre de maille a été étudiée par de nombreux auteurs et a été compilée dans la Figure 7 ci-dessous :

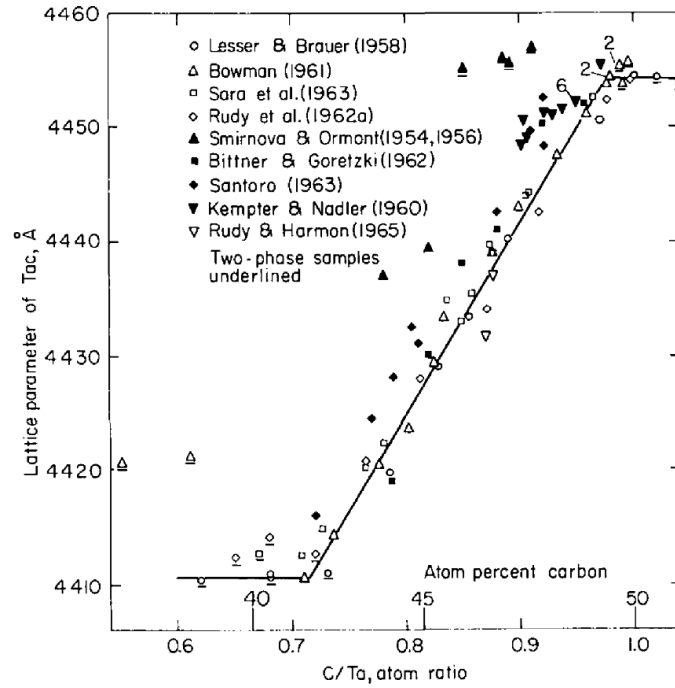


Figure 7 : Paramètre de maille du TaC en fonction de la teneur en carbone [8, 17, 18, 25, 32, 34, 44 - 47]

Cette propriété permet de connaître la concentration en carbone du TaC par analyse DRX. Certaines propriétés du TaC, telles que la dureté, la résistance maximale à la traction et la susceptibilité magnétique varient en fonction de la concentration en carbone [32]. Cette variation de propriétés est particulièrement visible sur la microdureté, comme le montrent les Figures 8 a) et b) :

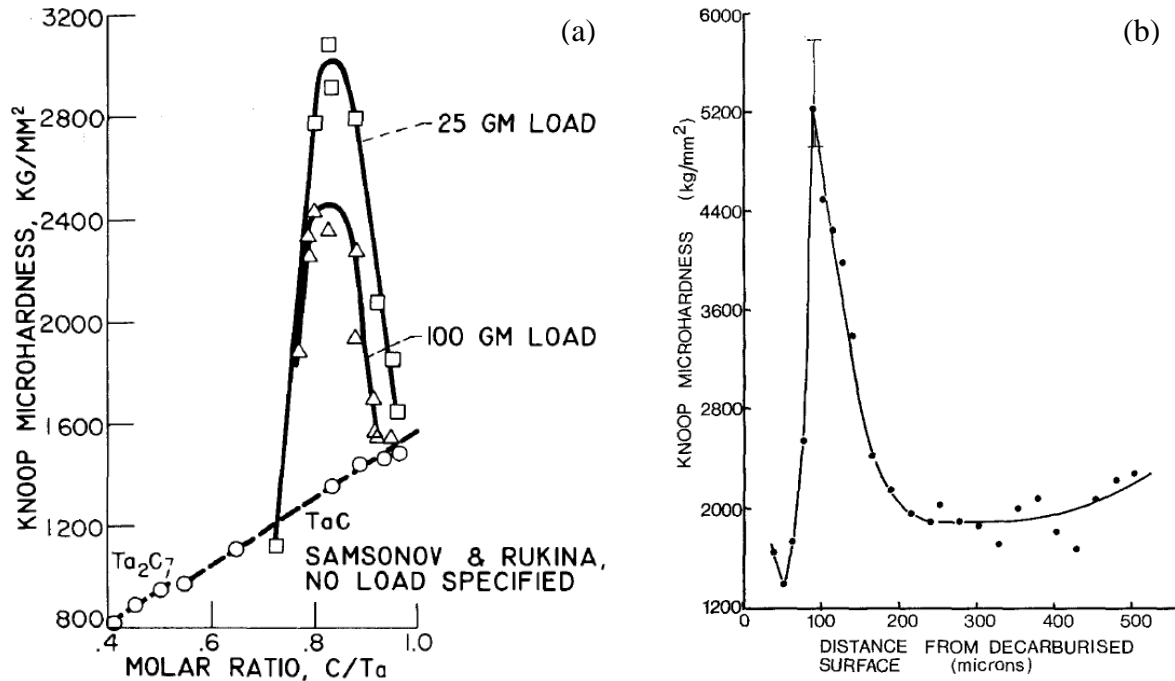


Figure 8 (a) : Microdureté Knoop du TaC en fonction de sa concentration en carbone [32],

(b): Filiation de microduretés Knoop sur un cristal de TaC décarburé [31]

La Figure 8 a) montre que la microdureté du TaC présente un pic vers  $\text{TaC}_{0.83}$  [32]. Cette brutale augmentation de microduretés Knoop est également relevée dans une publication de Rowcliffe *et al.* [31]. Ils présentent une filiation de microduretés Knoop (Figure 8 b) sur un monocristal de TaC décarburé en surface. La filiation, réalisée entre la surface et le cœur du cristal, présente un grand pic de microduretés entre la surface fortement décarburée et le cœur du cristal non décarburé. Rowcliffe *et al.* suggèrent que les liaisons dans les carbures des métaux de transition sont principalement métalliques et que les électrons p des atomes de carbone, participant à la liaison, sont placés dans la bande d du métal [31]. Un modèle tiré de la littérature [48] prévoit la présence de 6,5 électrons dans la bande de valence pour un TaC stœchiométrique. Un TaC sous stœchiométrique aura donc environ 6 électrons dans la bande d, ce qui est le nombre optimal pour la stabilité de la liaison carbone – métal.



## D. Les autres phases du diagramme Ta - C

Selon le diagramme de phase Ta - C (Figure 3), il existe trois autres phases : le  $Ta_4C_3$ , le  $Ta_6C_5$  et le tantale avec carbone en solution solide Ta(C). Les deux carbures  $Ta_4C_3$  et le  $Ta_6C_5$  apparaissent dans des conditions plus spécifiques que le TaC et le  $Ta_2C$ .

### 1. La phase $\zeta$ ou $Ta_4C_3$

La phase  $Ta_4C_3$  est une phase intermédiaire entre le  $Ta_2C$  et le TaC sous stœchiométrique. Celle-ci présente un étroit domaine d'existence entre 39,4 et 40,1 % at. en carbone, selon Lipatnikov *et al.* [49]. Cette phase cristallise sous forme trigonale, en groupe d'espace  $R\bar{3}m$ .

Le sous réseau des atomes métalliques est organisé selon un empilement constitué alternativement de blocs de structure cubique face centrée (structure TaC) et hexagonale compacte (structure  $Ta_2C$ ).

Cette phase apparaît uniquement en présence de TaC et de  $Ta_2C$ , lors de traitements de recuit. Selon Brizes *et al.* [50], l'apparition de  $Ta_4C_3$  se produirait lors de refroidissements du fait de la diminution de solubilité du TaC sous stœchiométrique due à la baisse de température. Cette phase serait stable de la température ambiante jusqu'à  $2200^\circ C \pm 50^\circ C$ , où la phase  $\zeta$  se décomposerait en TaC sous stœchiométrique selon une réaction péritectoïde.

L'existence de cette phase a été confirmée par Wiesenberger *et al.* [51]. Celle-ci est apparue après cémentation d'un échantillon de tantale taillé en biseau. Cette forme permet de faire varier sur un même échantillon l'apport en carbone, où celui-ci est maximal au niveau de la pointe.

### 2. La phase $Ta_6C_5$

La phase  $Ta_6C_5$  apparaît à partir de  $TaC_y$  non stœchiométrique, qui s'est ordonné suivant une structure d'ordre à grande distance. Cette phase peut être produite en chauffant le  $TaC_y$  non stœchiométrique à 1600 K, puis en appliquant par un refroidissement lent entre 0,15 et 0,25 K/min [52].

### 3. Le tantale avec carbone en solution solide, Ta(C)

Le diagramme de phase Ta/C présente un domaine où le carbone est en solution solide dans le tantale. D'après Dahmen [53], le carbone est présent dans les sites octaédriques du réseau cubique centré du tantale.

Une étude sur la variation du paramètre de maille du tantale en fonction du pourcentage de carbone en solution solide a été menée par Vaughan et al. [54]. La Figure 9 montre que ce paramètre de maille varie très peu.

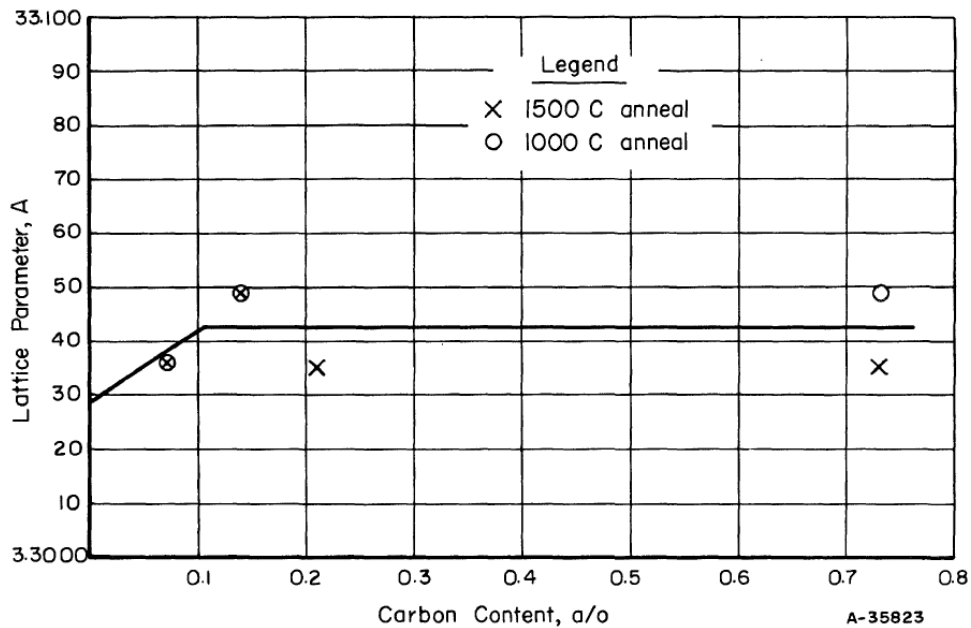


Figure 9 : Evolution du paramètre de maille du tantale en fonction du pourcentage de carbone en solution solide [54]

Le domaine d'existence du Ta(C) a été décrit pour la première fois par Smirnova *et al.* [45], de 0 à 2,9 % at. en carbone.

Pochon *et al* [55] corrigent la valeur de solubilité maximale à 0,3 % at. en carbone. Cette valeur s'avère beaucoup plus grande dans l'étude de Fromm *et al.* [56]. Ceux-ci étudient la solubilité du carbone dans un fil de tantale chauffé dans un creuset en graphite. La solubilité maximale est alors fixée à 7,5 % at. en carbone. Cette valeur a été confirmée par l'étude menée par Hörz *et al.* [57, 58], qui relie la résistivité d'un fil de tantale à sa concentration en carbone dissous.

Ces valeurs ont été déterminées par des techniques et des analyses différentes. Pochon *et al.* [55] ont réalisé dans leur étude plusieurs alliages Ta/C par refusion et avec différentes

compositions chimiques. Pour 0,33 % at. en carbone, les micrographies des échantillons montrent l'apparition de précipités de  $Ta_2C$  dans la matrice de Ta. Pochon *et al.* interprètent cela comme une réaction eutectique  $L \rightarrow Ta + Ta_2C$ , ce qui place la limite de solubilité C/Ta à une valeur très faible. Fromm *et al.* et Hörz *et al.* ont réalisé leurs études sur la solubilité du carbone dans le tantale en cémentant un fil de tantale jusqu'à saturation, pour plusieurs températures. Fromm *et al.* [56] obtiennent la valeur de solubilité en carbone en déterminant la concentration totale en carbone du tantale saturé, par analyse chimique. Hörz *et al.* [57, 58] obtiennent la valeur de solubilité en analysant la variation de résistivité du fil tantale due à l'apparition de précipités de  $Ta_2C$  en cours de cémentation.

Ces deux méthodes s'appuient sur des mesures directes et ne sont pas soumises à interprétation, contrairement à l'analyse micrographique de Pochon *et al.* C'est pourquoi les valeurs de Fromm *et al.* et de Hörz *et al.* sont plus fiables que celles de Pochon *et al.*

La solubilité du carbone chute rapidement avec la température. Vaughan *et al.* [54] ont relevé une solubilité du carbone de 0,17 % at. en carbone à 1500°C et de 0,07 % at. en carbone à 1000°C. Celle-ci a été mesurée à 0,075 % at. en carbone à 20°C, d'après Powers *et al.* [59]. Cette valeur a été déterminée à l'aide d'essais de torsion pendulaire. Ce type d'essai permet de mesurer les pics de frictions internes dus aux éléments interstitiels dissous, ce qui permet de remonter aux concentrations des éléments.

Les valeurs de limites de solubilités ont été reportées dans la Figure 10 :

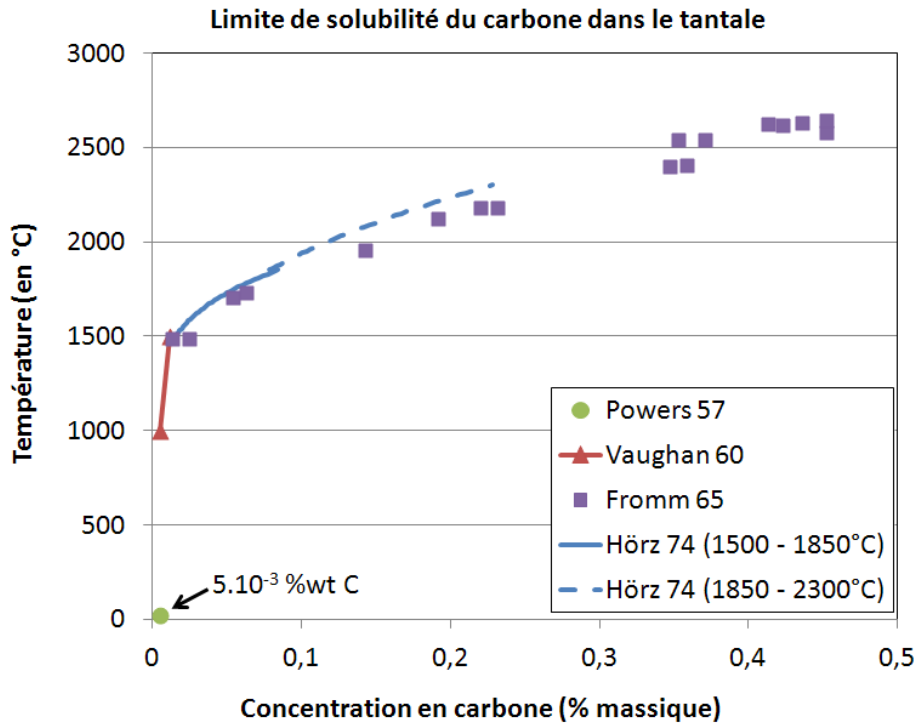


Figure 10 : Limites de solubilité du carbone dans le tantale, de la température ambiante jusqu'à 2645°C

Les diagrammes de phases Ta – C énoncés dans la partie II.A montrent rarement le détail du domaine Ta(C) vers les basses températures. La Figure 10 montre le domaine de solubilité du carbone dans le tantale, jusqu'à 20°C.

### III. Présentation des techniques de cémentation du tantale

La cémentation consiste à enrichir la surface d'un métal en carbone. Pour tous les procédés décrits ci-dessous, ce traitement appliqué sur le tantale conduit à la formation de 2 couches de carbures de tantale : le TaC en surface et une couche de Ta<sub>2</sub>C sous jacente. Plusieurs méthodes existent pour amener le carbone en contact avec le tantale.

#### A. Cémentation par carbone solide

Cette technique de traitement est la plus ancienne décrite dans la littérature. La méthode consiste à chauffer ensemble du tantale et du carbone à l'état solide. Le carbone peut être sous plusieurs formes : sous forme de graphite, constituant le creuset contenant le tantale [60], ou sous forme de poudre de graphite ou de suie [61] directement en contact avec le tantale [62].

L'épaisseur des couches de carbures dépend de la quantité de carbone absorbée par le tantale. Dans ce procédé, le carbone est transféré vers le tantale sous forme de vapeur. Il faut donc que la température de cémentation soit suffisamment importante pour que la pression de vapeur saturante du carbone puisse cémenter le tantale. Dans les publications décrivant ce procédé [56, 60 - 62], la température est portée au-delà de 1600°C.

Un brevet [63] décrit une technique de cémentation de creusets tantale à l'aide de poudre de charbon actif. Le cycle de cémentation dure 10 heures et est réalisé à 1700°C. Ce traitement est réalisé sous vide, entre  $1,33.10^{-1}$  et  $1,33.10^{-2}$  mbar. La poudre de charbon actif a subi un traitement thermique avant utilisation, afin d'évacuer les éventuelles traces de pollution. Pour le traitement de cémentation, le creuset tantale est disposé dans un creuset graphite puis est recouvert par le charbon actif. Un couvercle en graphite ferme le tout, sans fermeture hermétique, afin de faire le vide dans le creuset graphite, tout en contenant la poudre de charbon actif.

Les atmosphères gazeuses utilisées pour ce type de cémentation sont peu décrites dans la littérature. Wiesenberger *et al.* [51] utilisent une atmosphère d'argon. Rodriguez [64] évacue préalablement l'enceinte du four à  $2,66.10^{-2}$  mbar, puis remplit l'enceinte sous 1 bar d'argon. Cette opération est répétée trois fois, avant mise en chauffe de l'enceinte.

Une atmosphère d'hydrogène permet de faciliter le transfert de carbone, via la création d'hydrocarbures [65]. Cela permet de diminuer la température de traitement.

## B. Cémentation atmosphérique

La cémentation atmosphérique consiste à chauffer une pièce en tantale sous un flux de gaz carburant mélangé à un gaz porteur, le tout sous une pression de 1 bar. La procédure est la suivante : l'enceinte du four est tout d'abord mise sous vide afin d'évacuer un maximum d'oxygène et d'azote contenus dans l'atmosphère. Le mélange de gaz porteur et de gaz carburant est ensuite injecté dans l'enceinte. Le gaz carburant utilisé peut être un hydrocarbure. Le gaz le plus couramment utilisé est le méthane [66, 67, 68]. Chrysantou *et al.* [69] ont utilisé un mélange de CO/CO<sub>2</sub> afin de cémenter leurs échantillons de tantale. Ce procédé a l'inconvénient de créer du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en plus des carbures de tantale TaC et Ta<sub>2</sub>C. Le gaz porteur le plus couramment utilisé est l'argon. L'azote ne peut être utilisé comme gaz porteur. Celui-ci provoque l'apparition de nitrures de tantale [62].

### C. Cimentation basse pression

Ce procédé consiste à chauffer une pièce en tantale dans une enceinte préalablement mise sous vide. Ce vide peut être compris entre  $10^{-2}$  et  $10^{-8}$  mbar [66, 70]. L'enceinte est ensuite chauffée à température de cimentation, puis un flux d'hydrocarbure gazeux est injecté sous une faible pression n'excédant pas quelques dizaines de millibars. Les gaz carburants utilisés sont assez variés. Hörz *et al.* [71, 57] ont cimenté des fils de tantale à l'aide de méthane et d'acétylène, avec des pressions de gaz inférieures à 0,13 mbar. Dans une publication sur les propriétés du TaC, Santoro [32] met sous vide son enceinte sous une pression de  $1,33 \cdot 10^{-6}$  mbar, puis injecte du propane et du toluène (pression comprise entre 0 et 27 mbar) pour cimenter ses fils de tantale. Dans leur étude de décomposition d'hydrocarbures lors de la cimentation du tantale, Tardif *et al.* [70] utilisent du pentane sous très faible pression, entre  $1,33 \cdot 10^{-5}$  et  $1,33 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Cette technique de cimentation peut être modifiée en rajoutant un plasma pendant la phase d'injection du gaz carburant. Raveh *et al.* [72, 73] ont réalisé une étude sur la cimentation du tantale par cimentation assistée plasma, à l'aide d'un mélange Ar/CH<sub>4</sub> et Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, entre 26 et 133 mbar. Ils montrent que la quantité de carbone absorbée par le tantale est influencée par les paramètres du plasma. Cela permet de faire varier les types de carbures en surface.

Rubinshtein *et al.* [74] ont également étudié cette méthode avec les mêmes mélanges de gaz que Raveh *et al.* [72, 73]. Cette étude montre que l'apport d'H<sub>2</sub> favorise l'absorption du carbone en réduisant la formation d'une barrière de diffusion carbonée. L'augmentation de la pression de CH<sub>4</sub> ne favorise pas l'absorption du carbone et contribue à la formation de la barrière de diffusion. Ces résultats ont été obtenus pour des températures allant de 300°C à 660°C.

## IV. Présentation de la diffusion du carbone dans le tantale et ses carbures

La connaissance des coefficients de diffusion du carbone dans le tantale et ses carbures permet de modéliser la croissance des couches de TaC et de Ta<sub>2</sub>C.

### A. Diffusion du carbone dans le TaC et le Ta<sub>2</sub>C

Selon Resnick *et al.* [35], le carbone diffuse au travers du TaC par l'intermédiaire de sites octaédriques. Le nombre de sites octaédriques disponibles dépend de la concentration en lacunes dans le sous-réseau du TaC<sub>x</sub>. Le coefficient de diffusion du TaC dépendrait donc

aussi de la concentration en carbone. Cependant, cette variation de diffusion étant très faible et inférieure à l'incertitude de mesure, le coefficient de diffusion du carbone dans le TaC est supposé indépendant de la concentration en carbone. Cette hypothèse est très largement reprise dans les publications sur la diffusion du carbone [60, 61, 65, 66, 68] dans les carbures de tantale.

Ces coefficients ont été étudiés pour différents domaines de températures. Différentes expressions du coefficient de diffusion du carbone dans les carbures de tantale relevées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 4. Celles-ci sont de la forme suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

Avec  $D$  : Coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $D_0$  : Constante en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $E$  : Energie d'activation en  $\text{J.mol}^{-1}$ ,  $T$  : Température en K, et  $R$  : Constante des gaz parfaits =  $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

La Figure 11 montre l'ensemble des modèles de coefficients de diffusion mis sous la forme  $\ln D = f(1/T)$ . Un alignement de ces différents modèles est constaté pour le TaC (Figure 11 a). Cela montre que le coefficient du carbone dans le TaC pourrait être modélisé par une seule loi, valide de  $1200^\circ\text{C}$  (données de Krikorian *et al.* [65]) à  $2745^\circ\text{C}$  (données de Fromm *et al.* [60]). Cet alignement est moins net pour le  $\text{Ta}_2\text{C}$ . On observe un décalage entre le modèle de Krikorian *et al.* [65] et les modèles de Fromm *et al.* [60], Brizes [61] et Resnick *et al.* [68]. Les domaines de températures testés sont différents. Les coefficients de diffusion du carbone dans le  $\text{Ta}_2\text{C}$  sont mesurés de  $1200^\circ\text{C}$  à  $2000^\circ\text{C}$  pour Krikorian *et al.* tandis que les autres modèles ont été réalisés pour de plus hautes températures. La zone de transition des coefficients de diffusion se trouve dans une zone de transformation du  $\text{Ta}_2\text{C}$ . En effet, cette transition s'effectue entre  $1527^\circ\text{C}$  et  $1677^\circ\text{C}$  pour Gusev *et al.* [19] ou entre  $1930^\circ\text{C}$  et  $2180^\circ\text{C}$  pour Rudy *et al.* [11]. La transition du  $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$  en  $\beta\text{-Ta}_2\text{C}$  pourrait donc expliquer la différence entre les modèles de coefficients de diffusion.

Auteurs	Paramètres expérimentaux	$D_{C/TaC}$ (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )		$D_{C/Ta_2C}$ (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	
		$D_0$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	E ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$D_0$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	E ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
Resnick <i>et al.</i> [68]	Entre 1800°C et 2700°C Tôles Ta de 6,3 x 12,7 x 0,5 mm Atmosphère Argon + Méthane	1,04	360,1	7	372,6
Fromm <i>et al.</i> [60]	Entre 2215°C et 2745°C Cylindres de Ta (D : 5mm, H : 6 mm) Cémentation dans creuset graphite	8,8	413,7	2,7	355,9
Krikorian <i>et al.</i> [65]	Entre 1200°C et 2000°C Cylindres de Ta (D : 3,2 mm, H : 12,7 mm) Cémentation $\text{H}_2$ + poudre de graphite	$1,27.10^{-2}$	298,1	$1,94.10^{-2}$	324,9
Brizes [61]	Entre 2100°C et 2650°C Plaques de Ta Cémentation poudre de suie	2	379,7	1000	481,5
Rocher [66]	Entre 1350°C et 1500°C Tôles Ta de 15 x 15 x 1 mm Atmosphère Argon + Méthane	$3,3.10^{-5}$	200	$3,2.10^{-3}$	260

Tableau 4 : Coefficients de diffusion du carbone dans le TaC et le Ta<sub>2</sub>C

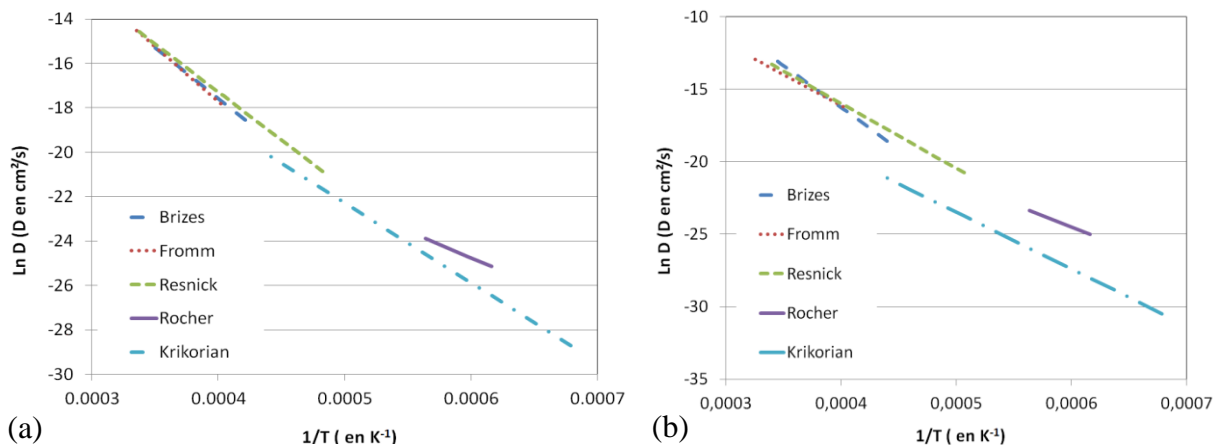


Figure 11 : Comparaison des coefficients de diffusion relevés dans la littérature [60, 61, 65, 66, 68], Diffusion du carbone dans le TaC (a), Diffusion du carbone dans le Ta<sub>2</sub>C en (b)

Lors de la croissance des couches de carbures en cours de cémentation, leurs épaisseurs évoluent paraboliquement selon l'équation 2 :



$$W = \sqrt{kt} \quad (2)$$

Avec  $W$  l'épaisseur des couches (en cm),  $t$  le temps (en s) et  $k$  le coefficient de croissance (en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Les coefficients de diffusion ci-dessus sont calculés à partir des coefficients de croissance relevés lors des études de croissance de couches.

Le modèle de croissance de couches est directement lié aux lois de Fick sur la diffusion d'une espèce dans une autre. Brizes [61] affirme que le phénomène régissant la croissance des couches de carbures est la diffusion du carbone dans ces mêmes couches. Il affirme également que la croissance des couches de carbures n'est pas due à la diffusion du tantale vers la surface. En effet, aucun vide dû à un flux de lacunes n'a été retrouvé dans ses échantillons. Resnick *et al.* [35] prouvent également que la croissance des couches de carbures est due à la diffusion du carbone. Des échantillons de tantale sont percés de canaux proches de la surface, puis sont cémentés. Après cémentation, la distance entre la surface et les canaux est restée la même. Si des atomes de tantale avaient diffusé jusqu'à la surface pour créer les couches de carbures, la distance entre les canaux et la surface aurait augmentée, ce qui n'est pas le cas.

## **B. Diffusion du carbone dans le tantale**

La modélisation de la cémentation du tantale nécessite également de connaître le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale. Quelques auteurs [75 - 77] ont étudié ce sujet.

Selon Powers *et al.* [59], le carbone est en position interstitielle lorsqu'il se trouve dissous dans le tantale. Lorsque le carbone diffuse dans le tantale, celui-ci emprunte les sites octaédriques du réseau cubique centré du tantale [53].

Le Tableau 5 présente un relevé de quelques coefficients de diffusion proposés dans la littérature :

Auteurs	Paramètres expérimentaux	$D_{C/Ta}$ (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	
		$D_0$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	E
Wert [78]	Entre 325 et 430°C Calculs à partir de mesures de friction interne	$1,5.10^{-2}$	113 kJ/mol
Powers <i>et al.</i> [75]	Entre 200 et 350°C Calculs à partir de mesures de friction interne	$6,1.10^{-3}$	161,2 kJ/mol
Ké [79]	Vers 150 – 170°C Calculs à partir de mesures de friction interne	$1,9.10^{-3}$	104,7 kJ/mol
Son <i>et al.</i> [77]	Entre 1450 et 2200°C Traceurs $\text{C}^{14}$	$1,2.10^{-2}$	168,7 kJ/mol
Rafaja <i>et al.</i> [76]	Entre 1743 et 2175°C Calculs sur mesures de couches de carbures	4,2	3,9 eV

Tableau 5 : Comparaison des coefficients de diffusion du carbone dans le tantale

Les 4 premiers modèles [75, 77, 78, 79] cités dans le Tableau 5 sont de la forme donnée par l'équation (1). Le modèle de Rafaja *et al.* [76] donne l'énergie d'activation en eV, ce qui implique que la constante des gaz parfaits  $R$  est remplacée par la constante de Boltzmann  $k$ . Rafaja *et al.* déterminent le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale à l'aide d'un modèle numérique et d'échantillons cimentés. Le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale est ajusté dans le modèle afin de faire correspondre les profils carbone mesurés et calculés.

Les données de Wert [78], Ke [79] et de Powers *et al* [75] ont été obtenues par des mesures de relaxation. Ces essais mettent en évidence la déformation anélastique des métaux. Ce type de déformation est dû à des frottements internes provoqués par des défauts cristallins tels que lacunes, dislocations ou par des atomes interstitiels [78, 80]. Ces données ont été obtenues dans l'étude de Powers *et al.* avec des essais de torsion pendulaire. Le balayage en température (fréquence fixe) permet de visualiser l'impact sur la relaxation de différents types de défauts présents dans le réseau cristallin. L'analyse du temps de relaxation permet de remonter à la diffusion des défauts, grâce au modèle de Snoek [81].

Les données de Son *et al.* [77] ont été obtenues à l'aide de  $^{14}\text{C}$  utilisé comme traceur. Cette technique a été employée dans d'autres études sur la diffusion interstitielle du carbone dans le tungstène et le molybdène [82, 83]. Elle consiste à déposer une couche de  $^{14}\text{C}$  en poudre, par voie humide, sur les échantillons à étudier. Ces échantillons revêtus sont ensuite recuits sous  $\text{H}_2$  [83] ou sous vide poussé ( $6,7 \cdot 10^{-6}$  mbar) [82]. Ce recuit permet au  $^{14}\text{C}$  de diffuser à l'intérieur du métal. La distribution du  $^{14}\text{C}$  dans chaque échantillon a été déterminée en polissant des sections perpendiculaires à la direction de diffusion. La concentration du carbone est déduite de la mesure de l'activité du  $^{14}\text{C}$ . Le coefficient de diffusion est ensuite déduit des profils carbone mesurés.

La Figure 12 montre l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la température. Malgré la grande différence des domaines de températures testés, les coefficients de diffusion mis en  $\ln D = f(1/T)$  de Powers *et al.* [75] et Son *et al.* [77] montrent un alignement très marqué. Les résultats de ces études, pourtant obtenus par des méthodes très différentes, sont donc en bon accord.

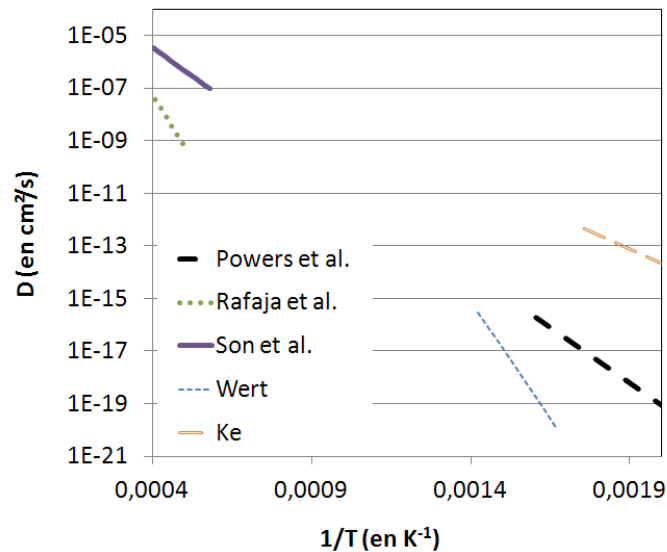


Figure 12 : Comparaison des coefficients de diffusion relevés dans la littérature, sur la diffusion du carbone dans le tantale [75 - 79]

## V. Références

- [1] Roskill Informations Services, *The economics of tantalum (10<sup>th</sup> edition)* (2009).
- [2] A. S. Audion et P. Piantone, *Panorama 2011 du marché du tantale*, BRGM, rapport interne RP-61343-FR, FRANCE (2012). (en français)
- [3] A. Robin et J. L. Rosa, *Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, **18**, pp. 13 - 21 (1999).
- [4] A. Robin, *Corrosion Behavior of Niobium, Tantalum and their Alloys in Boiling Sulfuric Acid Solutions*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, **15**, pp. 317 - 323 (1997).
- [5] A. Robin, *Corrosion behavior of tantalum in sodium hydroxide solutions*, Journal of Applied Electrochemistry, **33**, pp. 37 - 42 (2003).
- [6] J. Black, *Biological Performance of Tantalum*, Clinical Materials, **16**, pp. 167 - 173 (1994).
- [7] B. R. Levine, S. Sporer, R. A. Poggie, C. J. D. Valle et J. J. Jacobs, *Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery*, Biomaterials, **27**, pp. 4671 - 4681 (2006).
- [8] E. K. Storms, *The refractory Carbides*, Academic Press, 1967, New York and London, pp. 82 - 93 (1967).
- [9] J. W. Edwards, R. Speiser et H. L. Johnston, *High Temperature Structure and Thermal Expansion of Some Metals as determined by XRay Diffraction Data. I. Platinum, Tantalum, Niobium, and Molybdenum*, Journal of Applied Physics, **22**, pp. 424 - 428 (1951).
- [10] F. H. Ellinger, *The tantalum - carbon system*, Transactions of the American Society for Metals, **31**, pp. 89 - 104 (1943).
- [11] E. Rudy et D. P. Harmon, *Ternary Phase Equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems*, Technical report No. AFML-TR-65-2, part I, volume V (1965).
- [12] J. J. Senkevich, T. Karabacak, D. L. Bae et T. S. Cale, *Formation of body-centered-cubic tantalum via sputtering on low-k dielectrics at low temperatures*, Journal of Vacuum Science Technology B, **24**, pp. 534 - 538 (2006).

- [13] S. Mortimer, *Properties of Pure Metals, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM Handbook, ASM International, **2**, pp. 1099 - 1201 (1990).
- [14] J. W. Pugh et W. R. Hibbard, *Rolling Textures in Tantalum*, ASM Transactions, **48**, pp. 526 (1956).
- [15] W. Koster, *Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitäts Modulus reiner Metalle*, Zeitschrift für Metallkunde, **39**, pp. 1 - 9 (1948). (en allemand)
- [16] C. F. Zalabak, *The melting points of tantalum carbide and of tungsten*, Technical report No. NASA-TN-D-761, USA (1961).
- [17] R. V. Sara, C. E. Lowell et R. T. Dolloff, *Research study of determine the phase equilibrium relations of selected metal carbides at high temperatures*, Technical report No. WADDTR60-143, part IV (1963).
- [18] R. Lesser et G. Brauer, *Karbidphasen des Tantal*, Zeitschrift für Metallkunde, **49**, pp. 622 - 626 (1958). (en allemand)
- [19] A. I. Gusev, A. S. Kurlov et V. N. Lipatnikov, *Atomic and vacancy ordering in carbide Zeta  $Ta_4C_{3-x}$  ( $0,28 \leq x \leq 0,4$ ) and phase equilibria in the Ta-C system*, Journal of Solid State Chemistry, **180**, pp. 3234 - 3246 (2007).
- [20] N. Terao, *Etude par Diffraction Electronique de la Structure des Carbures de Tantale*, Japanese Journal of Applied Physics, **9**, pp. 1263 - 1267 (1970). (en français)
- [21] A. L. Bowman, *The crystal structures of  $V_2C$  and  $Ta_2C$* , Acta Crystallographica, **19**, pp. 6 - 9 (1965).
- [22] F. Z. Abderrahim, H. I. Faraoun et T. Ouahrani, *Structure, bonding and stability of semi-carbides  $M_2C$  and sub-carbides  $M_4C$  ( $M = V, Cr, Nb, Mo, Ta, W$ ): A first principles investigation*, Physica B, **407**, pp. 3833 - 3838 (2012).
- [23] M. R. Nadler et C. P. Kempter, *Some solidus temperatures in several metal-carbon systems*, The Journal of Chemical Physics, **64**, pp. 1468 - 1471 (1960).
- [24] B. Lönnberg, *Thermal expansion studies on the subcarbides of group V and VI transition metals*, Journal of Less Common Metals, **120**, pp. 135 - 146 (1986).
- [25] A. L. Bowman, *The variation of lattice parameter with carbon content of tantalum carbide*, Journal of Physical Chemistry, **65**, pp. 1596 - 1598 (1961).
- [26] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, pp. 790 (2004).

- [27] R. K. Chuzko, O. A. Balakhovskii et A. I. Vorotnikov, *Temperature dependence of the hardness of diffusion coatings of Ta<sub>2</sub>C and TaB<sub>2</sub>*, Metal Science And Heat Treatment, **19**, pp. 60 - 61 (1977).
- [28] G. V. Samsonov et V. B. Rukina, *Microhardness and electrical resistance of tantalum carbide in their homogeneous region*, Dopovidi Akade Nauk Ukrain, **3**, pp. 247 - 249 (1957).
- [29] M. C. Teague, G. E. Hilmas et W. G. Fahrenholtz, *Mechanical properties of reactively processed W/Ta<sub>2</sub>C-based composites*, Journal of the European Ceramic Society, **30**, pp. 2197 - 2201 (2010).
- [30] N. Gervasio-Alexandre, *Les carbures de tantale : élaboration par compression isostatique à chaud, relations microstructures-propriétés*, Université de Limoges, Thèse N°1994-40, FRANCE (1994). (en français)
- [31] D. J. Rowcliffe et W. J. Warren, *Structure and Properties of Tantalum Carbide Crystals*, Journal of Materials Science, **5**, pp. 345 - 350 (1970).
- [32] G. Santoro, *Variation of some properties of tantalum carbide*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **227**, pp. 1361 - 1368 (1963).
- [33] J. M. Tobin, L. M. Adelsberg, L. H. Cadoff et W. F. Brizes, *Carbon diffusion in the group IVB and VB transition element monocarbides* (1959).
- [34] C. P. Kempter et M. R. Nadler, *Thermal decomposition of niobium and tantalum monocarbides*, Journal of Chemical Physics, **32**, pp. 1477 - 1481 (1960).
- [35] R. Resnick et L. Seigle, *The diffusion of carbon in tantalum monocarbide*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **236**, pp. 1732 - 1738 (1966).
- [36] L. Lopez-de-la-Torre, B. Winkler, J. Schreuer, K. Knorr et M. Avalos-Borja, *Elastic properties of tantalum carbide (TaC)*, Solid State Communications, **134**, pp. 245 - 250 (2005).
- [37] H. L. Brown, P. E. Armstrong et C. P. Kempter, *Elastic properties of some polycrystalline transition metal monocarbides*, The Journal of Chemical Physics, **45**, pp. 547 - 549 (1966).
- [38] C. K. Jun et P. T. B. Shaffer, *Elastic moduli of niobium carbide and tantalum carbide at high temperature*, Journal of the Less Common Metals, **23**, pp. 367 - 373 (1971).
- [39] G. Santoro et H. B. Probst, *An explanation of microstructures in the tantalum-carbon*

- system, *Advances in X-Ray analysis*, **7**, pp. 126 - 135 (1964).
- [40] R. A. Morris, B. Wang, L. E. Matson et G. B. Thompson, *Microstructural formations and phase transformation pathways in hot isostatically pressed tantalum carbides*, *Acta Materialia*, **60**, pp. 139 - 148 (2012).
- [41] G. V. Samsonov, V. G. Grebenkina et V. S. Klimenko, *Coefficient of thermal expansion of refractory compounds*, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **10**, pp. 643 - 647 (1971).
- [42] W. C. Yohe et A. L. Ruoff, *Ultrafine-grain tantalum carbide by high pressure hot pressing*, *American Ceramic Society Bulletin*, **57**, pp. 1123 - 1130 (1978).
- [43] M. S. Koval'chenko, V. V. Dzhemelinskii, V. N. Skuratovskii et Y. G. Tkachenko, *Temperature dependence of the microhardness of transition metal carbides*, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **9**, pp. 1712 - 1716 (1973).
- [44] E. Rudy, El. Rudy et F. Benesovsky, *Untersuchungen in System Tantal-Wolfram-Kohlenstoff*, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, **93**, pp. 1176 - 1195 (1962). (en allemand)
- [45] V. I. Smirnova et B. F. Ormont, *The structure and limits of homogeneity of tantalum carbides*, *Doklady Akademii Nauk*, **96**, pp. 557 - 560 (1954).
- [46] V. I. Smirnova et B. F. Ormont, *Homogeneity ranges and variation of the thermodynamic and other properties of tantalum carbide phases with their composition and structure*, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, **30**, pp. 1327 - 1342 (1956).
- [47] H. Bittner et H. Goretzki, *Magnetische Untersuchungen der Carbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC und TaC*, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, **93**, pp. 1000 - 1004 (1962). (en allemand)
- [48] E. Dempsey, *Bonding in the refractory hard-metals*, *Philosophical Magazine*, **8**, pp. 285 - 299 (1963).
- [49] V. N. Lipatnikov et A. I. Gusev, *Atomic Vacancy Ordering in the carbide phase Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>*, *Physics of the Solid State*, **48**, pp. 1634 - 1645 (2006).
- [50] W. F. Brizes et J. M. Tobin, *Isolation of the Zeta Phase in the System Tantalum-Carbon*, *Journal of the American Ceramic Society*, **50**, pp. 115 - 116 (1967).
- [51] H. Wiesenberger, W. Lengauer et P. Ettmayer, *Reactive diffusion and phase equilibria in the V-C, Nb-C, Ta-C and Ta-N systems*, *Acta Materialia*, **46**, pp. 651 - 666 (1998).

- [52] V. N. Lipatnikov et A. A. Rempel, *Formation of the Incommensurate Ordered Phase in TaC<sub>y</sub> Carbide*, Journal of Experimental and Theoretical Physics, **81**, pp. 326 - 330 (2005).
- [53] U. Dahmen, *Microstructures and phase transformations in interstitial alloys of tantalum*, Lawrence Berkeley National Laboratory, Thesis No. LBNL Paper LBL-8661 (1979).
- [54] D. A. Vaughan, O. M. Stewart, C. M. Schwartz, *Determination of interstitial solid solubility limit in tantalum and identification of the precipitate phase*, Battelle Memorial Institute, Technical Report No. BMI-1472, USA (1960).
- [55] M. L. Pochon, C. R. McKinsey, R. A. Perkins et W. D. Forgeng, *Solubility of Carbon and Structure of Carbide Phases in Tantalum and Columbium*, Reactive Metals, Proceedings of Metallurgical Society Conference, pp. 327 - 347 (1959).
- [56] E. Fromm et U. Roy, *The high-temperature solid solubility limit of carbon in tantalum*, Journal of the Less Common Metals, **8**, pp. 73 - 75 (1965).
- [57] G. Hörz, K. Lindenmaier et R. Klaiss, *High-temperature solid solubility limit of C in Nb and Ta*, Journal of the Less Common Metals, **35**, pp. 97 - 105 (1974).
- [58] G. Hörz, K. Lindenmaier et R. Klaiss, *The influence of carbon on the electrical resistivity of niobium and tantalum*, Journal of the Less Common Metals, **35**, pp. 77 - 84 (1974).
- [59] R. W. Powers et M. V. Doyle, *Carbon tantalum internal friction peak*, Journal of Applied Physics, **28**, pp. 255 - 258 (1957).
- [60] E. Fromm, E. Gebhardt et U. Roy, *Diffusion des Kohlenstoffs in den Karbidphasen des Tantal*, Zeitschrift für Metallkunde, **57**, pp. 808 - 811 (1966). (en allemand)
- [61] W. F. Brizes, *Diffusion of carbon in the carbides of tantalum*, Journal of Nuclear Materials, **26**, pp. 227 - 231 (1968).
- [62] W. Lengauer, *Multiphase reaction diffusion in transition metal-carbon and transition metal-nitrogen systems*, Journal of Alloys and Compounds, **229**, pp. 80 - 92 (1995).
- [63] P. C. Lopez, P. J. Rodriguez et R. A. Pereyra, *Packed bed carburization of tantalum and tantalum alloy*, Patent Number : 5,916,377 (1999).
- [64] P. J. Rodriguez, *Characterization and Refinement of Carbide Coating Formation Rates and Dissolution Kinetics in the Ta-C System*, Los Alamos National Laboratory, Thesis No. LA-13173-T (1996).
- [65] N. H. Krikorian, T. C. Wallace, R. Krohn et M. G. Bowman, *Formation of carbide*



- surfaces on tantalum and tantalum-tungsten alloys*, Los Alamos National Laboratory, Technical Report No. LA-AC-8803, USA (1968).
- [66] M. Rocher, *Carburation d'un métal réfractaire et de ses alliages, Mécanismes et Modélisation*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, Thèse N°274TD (2002). (en français)
- [67] J. A. H. De Pruneda, *Reusable crucible for containing corrosive liquids*, Patent Number : 5,383,981 (1995).
- [68] R. Resnick, R. Steinitz et L. Seigle, *Determination of diffusivity of carbon in tantalum and columbium carbides by layer-growth measurement*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **233**, pp. 1915 - 1918 (1965).
- [69] A. Chrysantou et P. Grieveson, *The behaviour of tantalum in the presence of CO and CO/CO<sub>2</sub> mixtures at elevated temperatures*, Materials Science And Engineering A, **194**, pp. L11 - L14 (1995).
- [70] A. Tardif, J. M. Michel et J. Wach, *Cinétique de décomposition du pentane sous  $10^{-5}/10^{-7}$  torr à la surface du tantale et des carbures Ta<sub>2</sub>C et TaC, entre 1300 et 2300K*, Surface Science, **26**, pp. 255 - 268 (1971). (en français)
- [71] G. Hörz et K. Lindenmaier, *Carburization of refractory metals in hydrocarbons*, 4. annual spring meeting of the Metallurgical Society of AIME, Boston, Massachusetts, USA, 8 May 1972, pp. 168 - 181 (1973).
- [72] A. Raveh, A. Danon, J. Hayon, A. Rubinshtein, R. Shneck, J. E. Klemberg-Sapieha et L. Martinu, *Characterisation of carburized tantalum layers prepared in inductive RF plasma*, Thin Solid Films, **392**, pp. 56 - 64 (2001).
- [73] A. Raveh, A. Rubinshtein, M. Weiss, M. H. Mintz, J. E. Klemberg-Sapieha et L. Martinu, *Ta-C micro-composite material formed by heat treatment of plasma carburized layer*, Thin Solid Films, **466**, pp. 151 - 157 (2004).
- [74] A. Rubinshtein, R. Shneck, A. Danon, J. Hayon, S. Nathan et A. Raveh, *Surface treatment of tantalum to improve its corrosion resistance*, Materials Science and Engineering A, **302**, pp. 128 - 134 (2001).
- [75] R. W. Powers et M. V. Doyle, *Diffusion of interstitial solutes in the group V transition Metal*, Journal of Applied Physics, **30**, pp. 514 - 524 (1959).
- [76] D. Rafaja, W. Lengauer et H. Wiesenberger, *Non-metal diffusion coefficients for the Ta-C and Ta-N systems*, Acta Metallurgica, **46**, pp. 3477 - 3483 (1998).

- [77] P. Son, S. Ihara, M. Miyake et T. Sano, *Diffusion of Carbon in Tantalum*, Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, **30**, pp. 1137 - 1140 (1966). (en japonais)
- [78] C. Wert, *Measurements on the diffusion of interstitial atoms in BCC lattices*, Journal of Applied Physics, **21**, pp. 1196 - 1197 (1950).
- [79] T. S. Ke, *Stress relaxation by interstitial atomic diffusion in tantalum*, Physical Review, **74**, pp. 16 - 20 (1948).
- [80] C. Wert et C. Zener, *Interstitial atomic diffusion coefficients*, Physical Review, **76**, pp. 1169 - 1175 (1949).
- [81] J. L. Snoek, *Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron*, Physica, **8**, pp. 711 - 733 (1941).
- [82] A. Shepela, *The diffusion of carbon-14 in tungsten and tungsten-rhenium alloys*, Journal of the Less Common Metals, **26**, pp. 33 - 43 (1972).
- [83] L. N. Aleksandrov et V. Y. Shchelkonogov, *The diffusion of carbon into tungsten and molybdenum at low carbon concentrations*, Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, **3**, pp. 288 - 291 (1964).
- [84] L. Malter et D. B. Langmuir, *Resistance, Emissivities and Melting Point of Tantalum*, Physical Review, **55**, pp. 743 - 747 (1939).

# Chapitre 2

## Protocoles expérimentaux

Ce chapitre présente le matériel utilisé pour la cémentation du tantale, les techniques de préparation des échantillons et les techniques de caractérisation des structures formées au cours des essais.

Des techniques d'analyses topographiques telles que micrographie optique, microscopie électronique à balayage, et profilométrie optique ont été utilisées. Des méthodes d'analyses cristallographiques comme la diffraction des rayons X, et la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) ont été employées afin d'identifier les composés formés par cémentation, et caractériser leurs orientations cristallographiques.

## **I. Analyses des échantillons de tantale**

Deux lots de tantale, commandés chez PLANSEE, ont été utilisés pour les essais de cémentation :

- Une barre Ø 10 mm, longueur 1200 mm
- Une tôle de dimension 380 x 500 x 1,5 mm

La barre de tantale a été utilisée pour les essais de cémentation du tantale (voir chapitre 4) et la tôle a été utilisée pour les tests d'influence de surface (voir chapitre 4) et les essais de cémentation des creusets tantale (voir chapitre 6). Une analyse microstructurale a été réalisée par microscopie optique par EBSD.

Une analyse chimique a été réalisée sur ces lots de matière afin de déterminer les concentrations en impuretés. Deux échantillons de la barre ont été prélevés aux deux extrémités. Un seul échantillon a été prélevé dans la tôle Ta.

Les éléments suivants ont été dosés à l'aide de deux techniques différentes :

- Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, S, Si, Ti, W, Zn, Zr ;  
technique employée : GDMS (Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente)
- C, O, H, N ; technique employée : IGA (Analyse des Gaz Interstitiels)

La spectrométrie de masse à décharge luminescence consiste à créer un plasma d'argon sur l'échantillon à analyser. Le plasma pulvérise l'échantillon et ionise les particules extraites. Ces particules ionisées sont ensuite analysées par un spectromètre de masse.

L'analyse des gaz interstitiels consiste à fondre, voire consumer les échantillons à analyser, puis à analyser les gaz dégagés. Le dosage de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène est réalisé en fondant les échantillons. Les gaz libérés H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sont alors dosés à travers des cellules spécifiques (conductibilité thermique pour H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, infrarouge pour O<sub>2</sub>). Le carbone est dosé en brûlant sous oxygène l'échantillon à analyser. Le CO<sub>2</sub> libéré est alors dosé à travers des cellules infrarouges.

Les concentrations en éléments sont présentées dans les tableaux 1 et 2 :

	Concentration [ppm massique]		
Elément	Barre Ø10 mm n°1	Barre Ø 10 mm n°2	Echantillon de tôle
C	< 5	< 5	< 5
N	20	18	20
O	10	16	12
S	-	-	-
H	4,7	4,1	< 0,1

Tableau 6 : Dosage des éléments légers

	Concentration [ppm massique]						
Elément	Barre Ø10 mm n°1	Barre Ø 10 mm n°2	Echantillon de tôle	Elément	Barre Ø10 mm n°1	Barre Ø 10 mm n°2	Echantillon de tôle
Na	< 0,01	< 0,01	< 0,01	Co	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Mg	< 0,001	< 0,001	0,25	Ni	< 0,001	< 0,001	0,02
Al	0,25	0,21	1,1	Cu	0,14	0,14	0,02
Si	0,52	0,43	1,3	Zn	< 0,005	< 0,005	< 0,005
S	< 0,005	< 0,005	< 0,005	Zr	0,11	0,12	0,009
K	< 0,01	< 0,01	< 0,01	Nb	36	35	240
Ti	0,003	0,003	0,06	Mo	0,81	0,82	2
Cr	0,09	0,04	0,33	C	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Mn	< 0,005	< 0,005	0,03	Ta	Matrix	Matrix	Matrix
Fe	1,4	1,3	1,7	W	0,25	0,27	1,3
Pb	< 0,005	< 0,005	< 0,005				

Tableau 7 : Dosage des impuretés

Les concentrations en impuretés sont très faibles pour les éléments légers (< 20 ppm). En ce qui concerne les autres impuretés, la seule concentration notable est celle du niobium, allant de 35-36 ppm pour la barre jusqu'à 240 ppm pour la tôle.

## II. Le four de cémentation BMicro

Le four "BMicro" est un four de traitement thermochimique, piloté par micro-ordinateur. Il permet de réaliser des traitements de cémentation et de carbonitruration. Le fonctionnement du four est automatisé et défini par des cycles programmés par les utilisateurs. De nombreux capteurs permettent de réguler la température, la pression et le débit des gaz de traitement. L'enceinte du four peut être mise sous vide primaire (Figure 13), sous pression d'azote, ou avec une circulation de gaz.

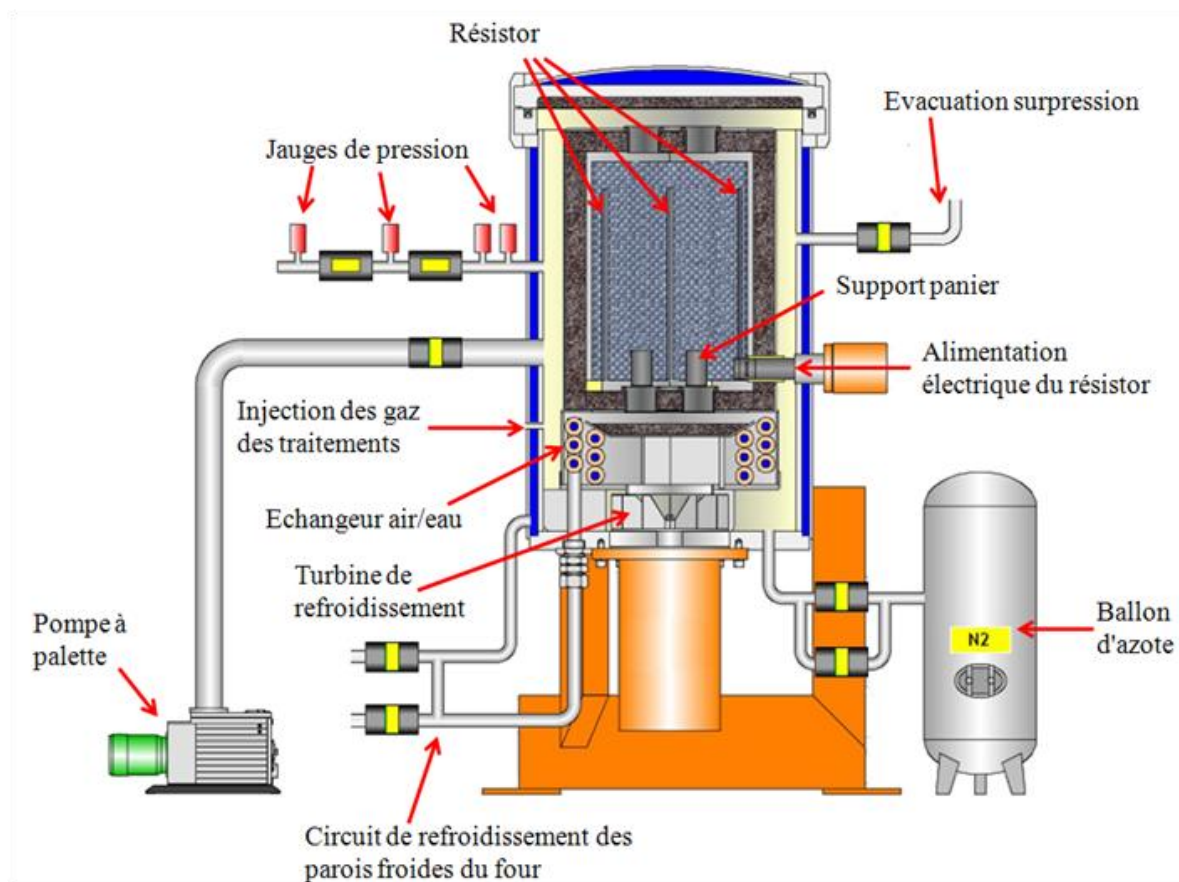


Figure 13 : Schéma du four BMicro

Le four pouvant chauffer jusqu'à 1600°C, celui-ci dispose d'une double enceinte. Les pièces formant cette enceinte sont constituées de matériaux résistants à cette température :

- les parois de l'enceinte intérieure sont constituées de deux plaques en graphite, avec un isolant céramique intercalé entre les deux plaques. Elle est chauffée par un résistor en graphite.

- l'enceinte intérieure est contenue dans une enceinte extérieure, constituée d'une double paroi en acier à l'intérieur de laquelle circule de l'eau afin d'assurer le refroidissement de la carcasse du four.

Les cycles de refroidissement sont réalisées en mettant l'enceinte sous pression avec de l'azote. Le gaz est refroidi par un échangeur air/eau. La circulation de l'azote est assurée par une turbine située sous la double enceinte du four.

La mise sous vide de l'enceinte est assurée par une pompe à palette. Un piège à huile est disposé entre la pompe à palette et l'enceinte du four.

Les paniers, les supports de paniers, et les buses d'injection de gaz sont en graphite.

Le Tableau 8 résume les principales caractéristiques techniques du four "BMicro" :

Température maximale	1600°C
Pression admissible (absolue)	$8.10^{-3}$ mbar – 5000 mbar
Sondes de température	Thermocouples C, gaine en molybdène
Sondes de pression	Manomètre : 50 – 5000 mbar Jauge Baratron : 50 – 0,5 mbar Jauge Pirani : $0,5 - 10^{-3}$ mbar
Débit gaz	Débitmètres massiques
Gaz utilisables	Ethylène, hydrogène, azote, ammoniac

Tableau 8 : Caractéristiques techniques du four BMicro

## A. Conditions de cémentation

Lors des essais de cémentation du tantale, les échantillons sont posés sur des paniers graphite. Dans certaines conditions expérimentales (voir chapitre 3), la cémentation n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon ; dans ce cas, les surfaces des échantillons sont étudiées de façon différenciée. La surface en contact direct avec l'enceinte sera désignée face 1 ou face coté enceinte. La surface en contact avec le panier support sera désignée face 2 ou face coté panier.

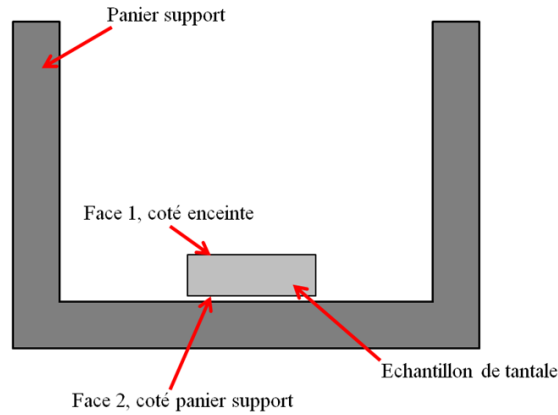


Figure 14 : Schéma du dispositif de support des échantillons dans le four de traitement

Lors des essais de cémentation du tantale, les cycles de traitement ont été composés des étapes suivantes :

- mise sous vide de l'enceinte jusqu'à  $2.10^{-2}$  mbar,
- chauffage de l'enceinte sous vide, rampe de montée en température :  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , jusqu'à la température de cémentation,
- maintien de la température suivant le temps de cémentation + injection de l'éthylène dans l'enceinte, sous un débit de 20 L/h et une pression variant de 5 à 6 mbar,
- refroidissement de l'enceinte sous 1 bar d'azote.

En cémentation basse pression, l'utilisation d'hydrocarbures saturés tels que le propane ou l'isobutane conduit à la formation de suies et de goudrons [1]. L'utilisation d'hydrocarbures insaturés tels que l'éthylène ou l'acétylène offre un meilleur apport en carbone tout en limitant la pollution des enceintes. Le four BMicro étant initialement adapté pour l'utilisation d'éthylène, ce gaz a été choisi pour la cémentation basse pression du tantale.

## B. Conditions de recuit

Une étude a été réalisée sur la décomposition des couches de carbures de tantale, par des opérations de recuit sur des échantillons cimentés. Ces recuits ont été opérés après refroidissement complet des échantillons ayant précédemment subis une cémentation.

Les cycles de recuit ne suivent pas directement les cycles de cémentation du fait de l'installation d'un dispositif de protection des échantillons. En effet, des essais de recuit du tantale sous vide ont montré que du carbone résiduel était présent dans l'enceinte. Un essai de



recuit de 1,25 h à 1600°C sous un vide de 0,1 mbar a été réalisé sur un échantillon de tantale. Ce traitement a provoqué l'apparition d'une couche de TaC de  $1,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$  et une couche de Ta<sub>2</sub>C de  $1,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Il a été envisagé que cet apport en carbone soit dû à l'oxygène résiduel présent dans le vide primaire. En effet, à haute température, l'oxygène peut réagir avec le carbone solide présent dans le four pour former un mélange CO/CO<sub>2</sub> [2]. Ces gaz constituent une source potentielle de carbone [3], susceptible de cémenter le tantale. Afin de réduire la concentration en oxygène dans l'enceinte, un double pompage a été mis en place en début de cycle.

Afin de compléter la protection des échantillons de tantale vis-à-vis des polluants extérieurs durant les séquences de recuit, un dispositif a été mis en place dans l'enceinte du four. Il consiste à mettre les échantillons à recuire dans une autre enceinte, en tantale. Cette enceinte est constituée d'une tôle, surmontée par deux cloches en tantale, emboîtées l'une dans l'autre (Figure 15). Les échantillons sont situés sous de la cloche intérieure. Cette enceinte n'est pas étanche afin de permettre aux gaz de s'évacuer durant la séquence de pompage. La double paroi en tantale constitue un piège à éléments légers tels que carbone, oxygène et azote.

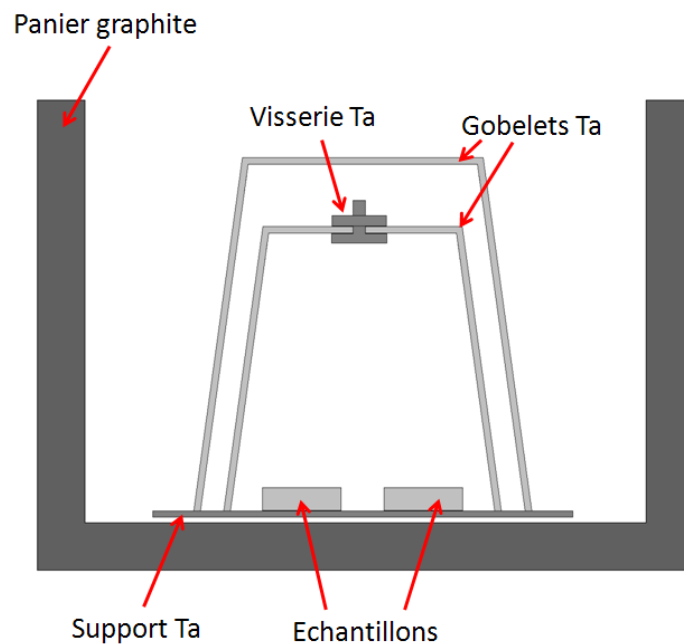


Figure 15 : Dispositif de protection pour le recuit des échantillons de tantale

Lors des essais de recuit des échantillons de tantale cémentés, les cycles de traitement ont été composés des étapes suivantes :

- mise sous vide de l'enceinte jusqu'à  $2.10^{-2}$  mbar,
- injection dans l'enceinte d'un bar d'azote,
- mise sous vide de l'enceinte jusqu'à  $2.10^{-2}$  mbar,
- chauffage de l'enceinte sous vide, rampe de montée en température :  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , jusqu'à la température de cémentation,
- maintien de la température et du pompage suivant le temps de recuit sous vide,
- arrêt de la chauffe, refroidissement naturel de l'enceinte.

Après le traitement de recuit, le carbone a diffusé dans le matériau, laissant apparaître dans certains cas du tantale en surface. Il est alors préférable d'effectuer un refroidissement naturel sous vide plutôt que de faire un refroidissement à l'azote afin de limiter la formation de nitrures de tantale à haute température [4].

### **III. Techniques de préparation des échantillons**

Les analyses micrographiques nécessitent que la surface à analyser soit polie miroir. Une gamme de polissage du tantale a donc été développée durant cette étude.

#### **A. Découpe des échantillons**

Les échantillons ont été découpés à l'aide d'une tronçonneuse Lamplan MM825 :

- dimensions des échantillons de barre ronde : Diamètre 10 mm, épaisseur 2 mm,
- dimensions des échantillons de tôle : 17 x 17 x 1,5 mm.

Les échantillons cémentés ont été découpés dans le sens parallèle au flux de carbone, afin de pouvoir observer les microstructures induites par ce flux.

Ces opérations ont été réalisées avec lubrifiant afin de ne pas chauffer les échantillons.

#### **B. Polissage**

Le prépolissage a été réalisé sur polisseuse manuelle et le polissage sur polisseuse automatique Buehler MetaServ 250.

La procédure de polissage du tantale est décrite dans le Tableau 9 :

	Support	Grain	Fluide de polissage	Pression (N)	Temps (s)
Prépolissage	Papiers SiC	180	Eau	Manuelle	15
		400			15
		600			15
		800			15
		1200			30
		2500			300
		4000			120
Polissage	Feutres	-	Liquide diamant 6 $\mu\text{m}$	30	120
			Liquide diamant 1 $\mu\text{m}$	20	60
			Liquide diamant 0,25 $\mu\text{m}$	20	60
			Silice colloïdale	20	120

Tableau 9 : Procédure de polissage du tantale

Sans la dernière étape de finition à la silice colloïdale, les carbures de tantale sont difficilement discernables et il reste beaucoup de traces de polissage dues à l'implantation de particules de diamant dures dans la matrice tantale ductile. Cette étape améliore nettement le contraste entre les différentes phases et efface partiellement les traces de polissage.

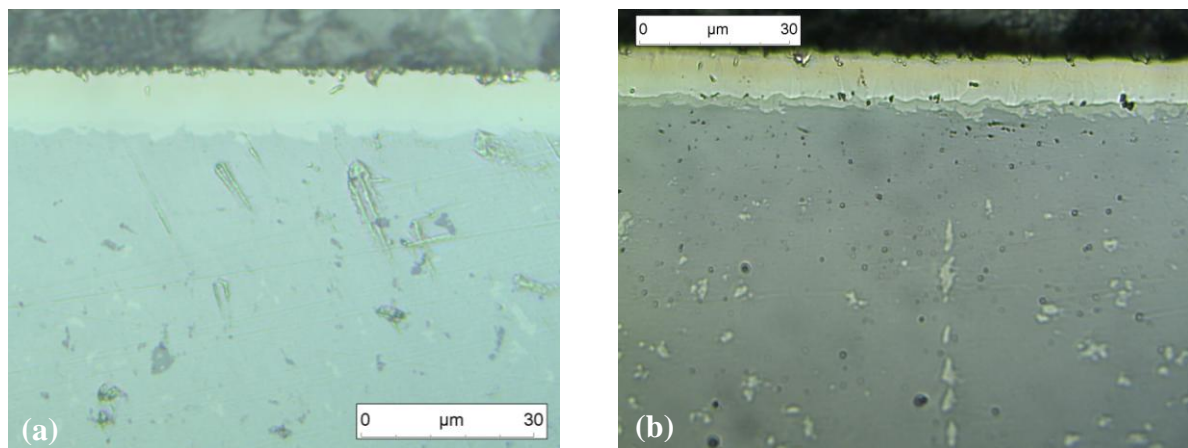


Figure 16 : Echantillon de tantale cimenté, (a) sans étape de finition à la silice colloïdale, (b) avec étape de finition à la silice colloïdale

### C. Préparation pour analyses EBSD

Les analyses EBSD (partie IV.C.2) nécessitent un traitement particulier de la surface à analyser. En effet, le polissage induit un écrouissage de surface, qu'il est nécessaire de supprimer pour obtenir des données exploitables. Plusieurs techniques peuvent être employées pour supprimer cette couche écrouie :

- le polissage électrolytique,
- le polissage vibratoire.

Afin d'éviter des problèmes de contamination dus à la résine d'enrobage, le polissage vibratoire a été choisi pour préparer les échantillons de tantale.

Cette étape de préparation est effectuée après finition à la silice colloïdale.

### D. Attaques métallographiques

Deux types d'attaques métallographiques ont été utilisés sur les échantillons de tantale. Ces méthodes ne révèlent pas toutes les mêmes structures, donc le type d'attaque devra être adapté à l'information recherchée.

#### 1. Attaque avec le mélange HF/HNO<sub>3</sub>

La littérature [5 - 8] montre que le principal réactif d'attaque du tantale et de ses carbures est un mélange d'acide fluorhydrique HF et d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Chaque publication propose des proportions différentes entre les 2 acides. La formulation choisie s'approche de celle de Chang [8].

Le réactif utilisé est un mélange d'acides, avec les concentrations suivantes :

- HF : 13 % vol.
- HNO<sub>3</sub> : 23 % vol.
- H<sub>2</sub>O : 64 % vol.

Cette attaque est appliquée après le polissage finition à la silice colloïdale.

Cette solution d'attaque dissout principalement la couche de Ta<sub>2</sub>C, les précipités et fait apparaître pour les échantillons cimentés :

- les joints de grain du TaC,
- les joints de grains du Ta en surface,

- certains joints de grains du Ta à cœur.

Les attaques réalisées sur les échantillons non cimentés (Figure 18 (b)) montrent également que seulement certains joints de grains apparaissent.

Ce type d'attaque détruisant la couche de  $Ta_2C$  (Figure 18 (a)), celui-ci ne sera pas employé pour l'étude des couches de carbures. En revanche, celui-ci révèle des structures de précipités, qui n'apparaissent pas ou très difficilement avec la silice colloïdale. Les Figures 17 a) et b) montrent la même zone d'un échantillon de tantale cimenté, avant et après attaque HF/ $HNO_3$ . Le contraste entre précipités et la matrice tantale est nettement renforcé par l'attaque chimique. Cette solution d'attaque sera donc réservée à l'étude des précipités.

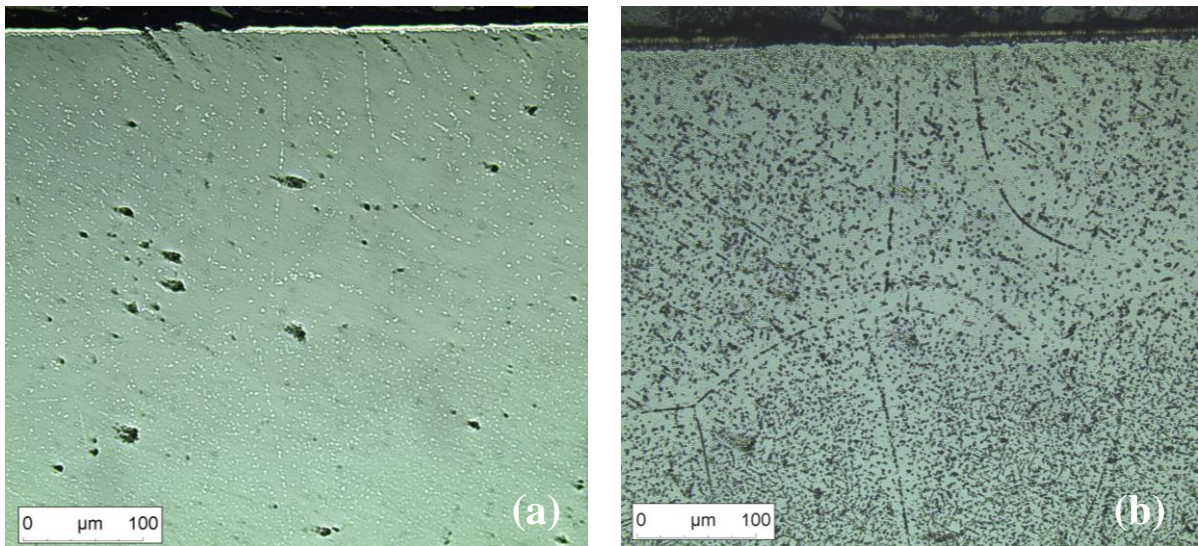


Figure 17 : (a) Echantillon de tantale cimenté avec finition à la silice colloïdale, (b) Echantillon de tantale cimenté avec attaque HF/ $HNO_3$

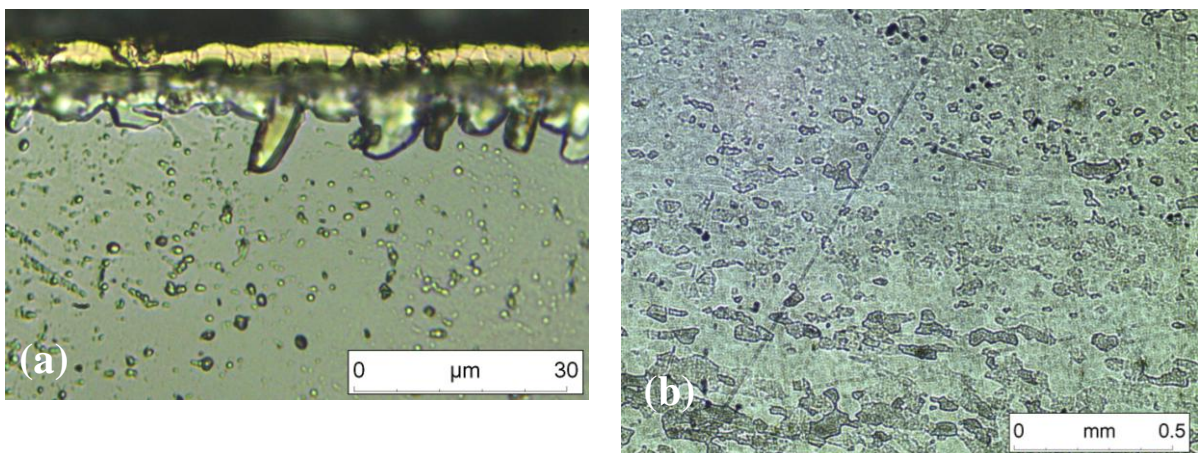


Figure 18 : (a) Couches de carbures après attaque HF/ $HNO_3$ , (b) Tantale pur, attaque HF/ $HNO_3$



## 2. Attaque à la silice colloïdale

La silice colloïdale peut être utilisée pour plusieurs choses. Elle peut être utilisée comme fluide de finition, pour compléter une gamme de polissage (partie III.B). Ce fluide peut être aussi employé pour révéler la microstructure de métaux. Au lieu de durer 2 minutes (Tableau 9), l'étape de finition à la silice colloïdale est prolongée pendant 20 minutes. Cette manipulation permet de révéler les joints de grains du tantale (Figure 19 (b)) et de ses carbures (Figure 19 (a)).

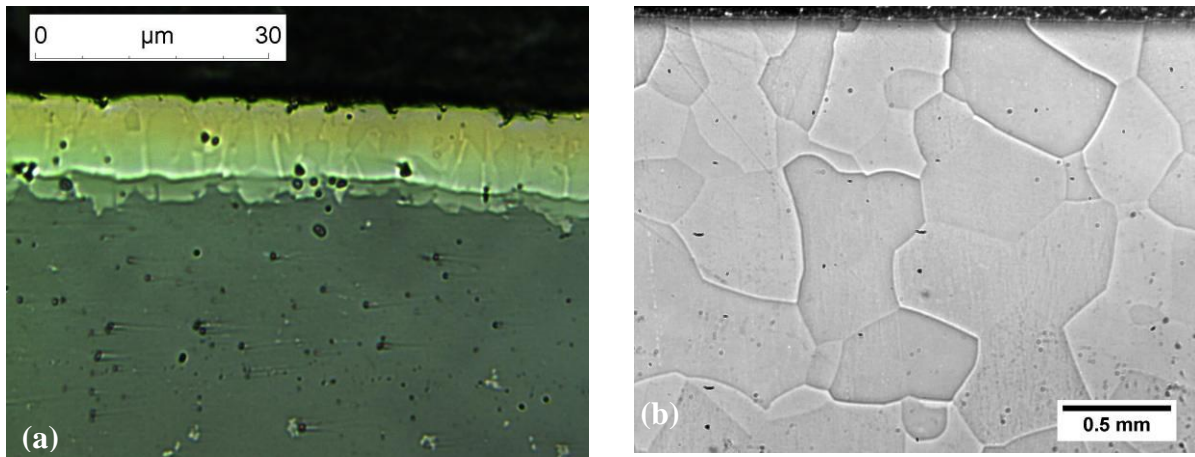


Figure 19 : (a) Couches de carbures de tantale attaqués par la silice colloïdale, (b) Microstructure du tantale révélée par une attaque prolongée à la silice colloïdale

Cette phase d'attaque crée des différences de niveaux entre les grains, ce qui crée un ombrage au niveau des joints de grains et un contraste entre certains grains. Ce contraste est plus marqué à certains endroits. L'ombrage des joints de grains étant assez faible, il est nécessaire de défocaliser l'image sur le microscope optique afin d'amplifier le marquage des joints de grains. Les réglages de mise au point étant différents pour la visualisation des carbures et des joints de grains, il est difficile de les voir en même temps.

L'attaque  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  ne révèle pas tous les joints de grains. De plus, des piqures d'attaques apparaissent sur le tantale, augmentant ainsi le nombre d'artefacts sur les micrographies. On préférera donc l'attaque à la silice colloïdale pour l'étude par microscopie optique de la microstructure du tantale et à l'observation des couches de carbures.

## **IV. Techniques d'analyses**

### **A. Analyses optiques**

La surface des échantillons a été observée aux échelles mésoscopique et microscopique à l'aide d'un microscope métallographique (BX51M, Olympus) équipé de cinq objectifs (de x5 à x100), situé à l'ECAM de Lyon. Les images ont été acquises avec le logiciel d'analyse Stream Start d'Olympus, et traitées avec le logiciel ImageJ.

Ces logiciels ont permis de calibrer les micrographies et de mesurer l'épaisseur des couches de carbures, à la surface des échantillons de tantale cimenté.

Les épaisseurs de couches de carbures ont été mesurées sur les deux faces pour l'étude de l'influence des conditions de contact sur la cémentation du tantale. Pour toutes les autres mesures d'épaisseurs de couches de carbures, seule la face coté enceinte a été étudiée.

Les épaisseurs de couches de carbures ont été déterminées à partir de 3 micrographies par échantillon. Sur chaque micrographie, 20 mesures d'épaisseurs ont été réalisées pour chaque couche de carbures. Les épaisseurs sont calculées en moyennant toutes les mesures.

### **B. Analyses micrographiques haute résolution**

Des images des couches de carbures de tantale ont été obtenues par microscopie à balayage d'électrons (MEB). Deux appareils ont été utilisés au cours de la thèse :

- le MEB Philips XL30i de l'ECAM de Lyon,
- le MEB JEOL JSM-7600F à effet de champ de l'ICB de Dijon.

Le principe de la microscopie par balayage d'électrons consiste à diriger un faisceau d'électrons vers un échantillon à analyser [9]. Les électrons émis au point d'impact entre l'échantillon et le faisceau d'électrons sont ensuite détectés. Cette procédure est répétée sur un point voisin du précédent et ainsi de suite. Le balayage du faisceau d'électrons et l'analyse des électrons émis permet d'obtenir une image de la surface analysée. Plusieurs types d'électrons peuvent être analysés :

- des électrons rétrodiffusés de fortes énergies (proches de l'énergie du faisceau incident), dues à l'interaction élastique entre les électrons incidents et les noyaux de la surface impactée. Ce mode peut être utilisé pour mettre en évidence des contrastes chimiques.

- des électrons secondaires de faibles énergies (entre 5 et 50 eV), dues à l'interaction entre les électrons incidents et les cortèges électroniques des atomes de la surface impactée. Ces électrons sont émis par un très faible volume de matière (de l'ordre de quelques nanomètres). Ce mode est utilisé pour étudier la topographie de la surface.

Sous l'effet du faisceau d'électrons incident, la surface impactée émet d'autres particules et rayonnements, tels que électrons Auger et rayons X.

La technologie utilisée pour obtenir le faisceau d'électrons influe fortement sur la résolution latérale de l'image. Le canon à électrons est constitué d'un filament chauffé, d'où les électrons sont extraits en appliquant un fort champ électrique.

Il existe plusieurs types de canons à électrons :

- avec filament tungstène,
- avec filament tungstène avec pointe en LaB<sub>6</sub>,
- canon à émission de champ.

Le MEB Philips XL30i de l'ECAM de Lyon dispose d'un canon à électrons avec filament de tungstène. La résolution spatiale annoncée par le fabricant est de 3,5 nm.

Le MEB JEOL JSM-7600F de l'ICB de Dijon est doté d'un canon à effet de champ. Celui-ci est constitué par un filament de tungstène doté d'une pointe extrêmement amincie (de l'ordre de 25 nm) en tungstène recouverte d'oxyde de zirconium [10]. Cette technologie permet de réduire la résolution spatiale par rapport à un canon doté d'un filament de tungstène. La résolution spatiale annoncée par le fabricant est de 1 nm.

## **C. Analyses cristallographiques**

### **1. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX)**

Les analyses DRX sont utilisées pour la caractérisation des composés cristallins. Celles-ci permettent d'identifier des composés, et divers paramètres (contraintes résiduelles, variation de stœchiométrie, ...) par la mesure des variations des paramètres de maille.

Plusieurs appareils ont été utilisés au cours de cette étude.

- Inel CPS 120 Co, analyses DRX, détecteur courbe, acquisition sur 120°,
- Inel CPS 120 Cu, analyses DRX, détecteur courbe, acquisition sur 120°,



- Bruker D8 Discover, analyses par microdiffraction, faisceau focalisé par un capillaire de 50  $\mu\text{m}$  à 2 mm de diamètre.

L'Inel CPS 120 Co, situé à l'ECAM de Lyon, utilise un générateur de rayons X avec anticathode au cobalt ( $\lambda K\alpha_1 = 1,7889 \text{ \AA}$ ) et un détecteur courbe à 4096 canaux, couvrant une région de  $131,5^\circ$ . Ce type de détecteur permet l'acquisition de spectres beaucoup plus rapidement qu'avec les détecteurs ponctuels. Ce type d'appareil permet des analyses sur des surfaces de l'ordre de quelques  $\text{mm}^2$ . Le dispositif est monté en  $\theta$ - $2\theta$ .

Le diffractomètre Inel de l'ICB est de même conception que celui de l'ECAM. Il dispose toutefois d'une anticathode Cu ( $\lambda K\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$ ) et d'une platine orientable, permettant de positionner plus précisément l'échantillon.

Le diffractomètre Bruker D8 Discover de l'ICB dispose d'un détecteur bidimensionnel Hi star ( $\text{Xe-CH}_4$ ) et d'une platine orientable. Ce dispositif est monté en  $\theta$ - $\theta$ . Le faisceau focalisé permet de réaliser des analyses à l'échelle locale.

Les spectres acquis ont servi uniquement à l'identification des composés présents à la surface des échantillons. Les temps d'acquisition utilisés pour l'analyse des composés de surface varient de 10 minutes à 15 heures suivant l'information recherchée.

Les identifications des composées ont été réalisées à partir des fiches JCPDS, à l'aide des logiciels Diffrac-AT v3.3 et Match! 2.

Selon Rocher [11], pour un angle d'incidence de  $15^\circ$  et une anticathode au cobalt, la profondeur de pénétration des rayons X est de 0,37  $\mu\text{m}$  dans le tantale, 0,45  $\mu\text{m}$  dans le TaC et de 0,42  $\mu\text{m}$  pour le Ta<sub>2</sub>C.

## 2. Analyses EBSD

L'orientation cristallographique des grains de Ta et de ses carbures a été déterminée en utilisant un microscope électronique à balayage à effet de champ (JEOL JSM 7600-F) couplé à un détecteur EBSD de type TSL EDAX OIM XM.

La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD pour *Electron BackScatter Diffraction* en anglais) est une technique puissante pour mesurer l'orientation cristallographique d'une surface métallique à l'échelle microscopique, la nature des phases présentes...

a) Principe de la technique

Le principe de cette technique est l'analyse d'électrons diffractés par la surface de l'échantillon [10]. Un faisceau d'électrons est envoyé sur une surface métallique. Parmi ces électrons, certains se trouvent en condition de Bragg avec les différentes familles de plans atomiques et diffractent.

Les électrons diffractés par une famille de plans donnée forment deux cônes de diffraction. L'intersection de ces cônes avec un écran de phosphore (Figure 20 a), placé correctement devant l'échantillon, laisse apparaître des paires de lignes, appelées lignes de Kikuchi. Les paires de lignes forment des bandes droites. Plusieurs familles de plans diffractant en même temps, plusieurs séries de bandes apparaissent sur l'écran, formant le diagramme de Kikuchi (Figure 20 b). Pour chaque point de la zone étudiée, un diagramme de Kikuchi est enregistré.

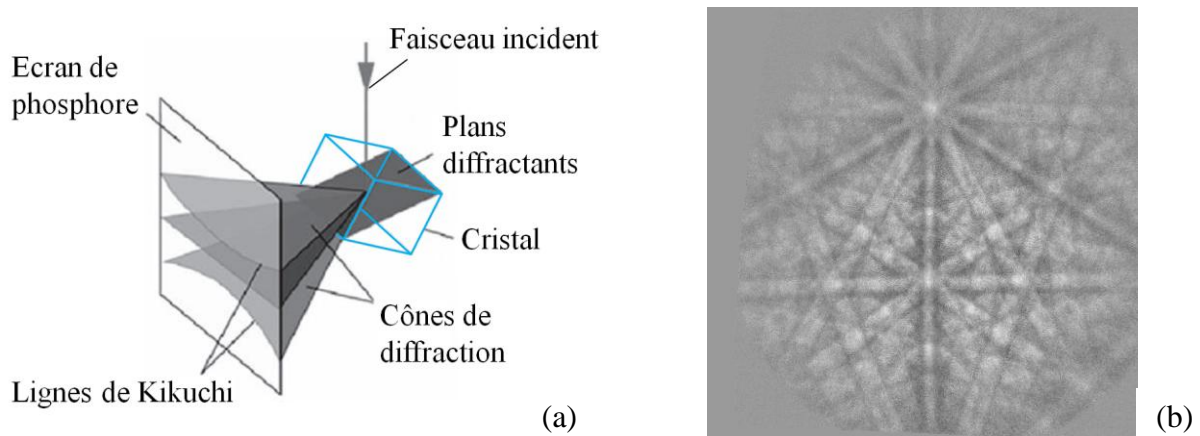


Figure 20 : (a) Formation des lignes de Kikuchi [10], (b) Diagramme de Kikuchi du tantale

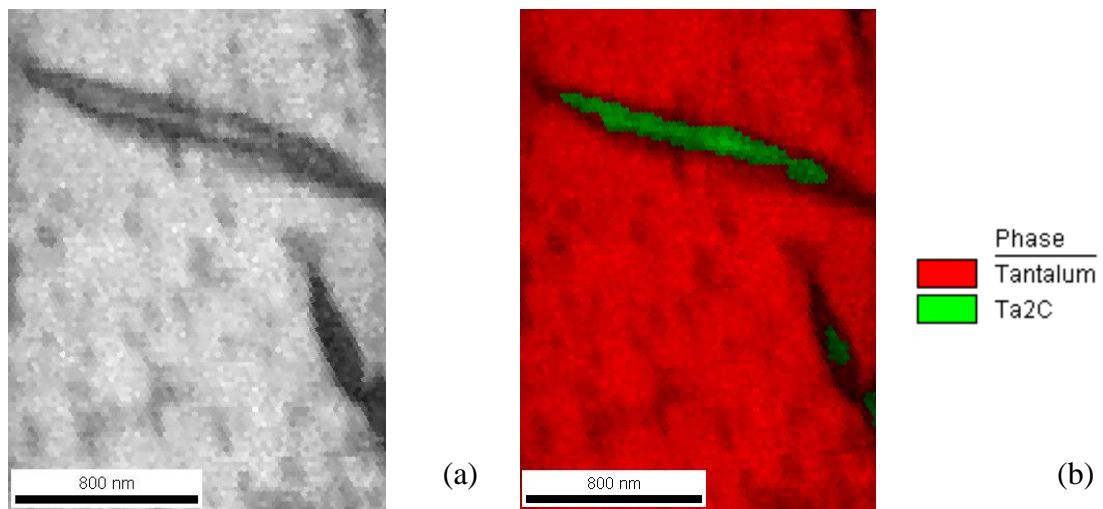


Figure 21 : Comparaison d'une micrographie d'un carbure de Ta + matrice Ta en Image Qualité (a) et en Image Qualité + Phases indiquées (b)

Comme les électrons rétrodiffusés sont émis à partir d'un faible volume sous la surface de l'échantillon (profondeur de quelques dizaines de nanomètres), l'EBSD est une technique permettant de réaliser des analyses en extrême surface. Pour accéder à une bonne résolution latérale, le système EBSD est de plus en plus souvent installé sur des microscopes possédant un canon à émission de champ (Field Emission Gun). La résolution latérale peut atteindre une valeur comprise entre 20 et 50 nm).

**b) Traitements des lignes de Kikuchi**

Les lignes de Kikuchi sont traitées à l'aide d'un logiciel (OIM Data Collection 6). L'analyse des clichés EBSD permet de déterminer l'orientation cristallographique des points étudiés. Une multitude d'informations peuvent alors être déduites, comme la texture cristallographique, la distribution des joints de grains, les gradients de désorientations intragranulaires... On peut alors étudier les structures de déformation et de recristallisation, les transformations de phases et les croissances de grains.

La netteté des lignes de Kikuchi permet d'obtenir une première approche sur la caractérisation de la microstructure. En effet, la cristallinité du volume de matière étudié influe fortement sur la netteté des lignes. Par exemple, les lignes seront très nettes dans un grain recristallisé et très floues dans un joint de grain. L'indice de qualité (IQ) est calculé à partir de la netteté des lignes. Ce facteur varie entre 0 (flou) et 1 (net). La Figure 21 (a) montre une carte IQ d'un grain de Ta<sub>2</sub>C entouré d'une matrice Ta. Le grain de Ta<sub>2</sub>C est détourné par une ligne sombre (IQ faible) caractérisant le joint de grain entre le Ta<sub>2</sub>C et le Ta.

Le logiciel permet d'indexer les lignes de Kikuchi aux familles de plans correspondantes, afin de caractériser l'orientation cristallographique du point étudié. L'indexation des lignes permet l'identification des phases présentes (Figure 21 b). Un système de vote permet de déterminer l'orientation des plans les plus probables. A partir des résultats du vote, un indice de confiance (IC) est calculé pour chaque point indexé et permet de juger de la validité de l'indexation.

Cette phase d'indexation automatique doit être traitée avec prudence, celle-ci prenant en compte des structures cristallographiques pré-renseignées. Par exemple, dans le cas d'un échantillon biphasé, deux structures cristallographiques possibles sont renseignées manuellement dans le logiciel d'indexation. Le logiciel choisira automatiquement l'une des 2 phases, ayant l'indice de confiance le plus élevé.

## D. Analyses des propriétés mécaniques

Des essais de microduretés ont été réalisés sur les couches de carbure TaC ainsi que sur le tantale cémenté. Ces essais ont été réalisés sur des coupes transverses, ayant subis un traitement de polissage jusqu'à finition à la silice colloïdale.

Ces filiations ont été réalisées, sur le microduromètre BUEHLER 1600-6300 de l'ECAM de Lyon, à l'aide d'un indenteur Knoop [12]. Celui-ci, de par sa forme (Figure 22), est plus adapté aux mesures dans les couches fines et dures.

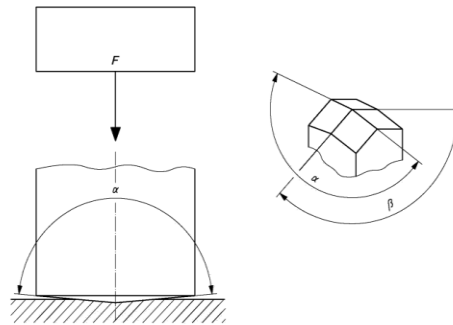


Figure 22 : Indenteur Knoop selon la norme NF EN ISO 4545[12], avec  $\alpha : 172,5^\circ$  et  $\beta : 130^\circ$

Le temps d'indentation a été fixé à 10 secondes, et la charge a été fixée à 10g.f.

## V. Références bibliographiques

- [1] P. F. Stratton, S. Bruce et V. Cheetham, *Low-Pressure Carburizing Systems: A Review of Current Technology*, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, **151**, pp. 451 - 456 (2006).
- [2] J. R. Arthur, *Reactions between carbon and oxygen*, Transactions of the Faraday Society, **47**, pp. 164 - 178 (1951).
- [3] A. Chrysantou et P. Grieveson, *The behaviour of tantalum in the presence of CO and CO/CO<sub>2</sub> mixtures at elevated temperatures*, Materials Science And Engineering A, **194**, pp. L11 - L14 (1995).
- [4] D. A. Vaughan, O. M. Stewart, C. M. Schwartz, *Determination of interstitial solid solubility limit in tantalum and identification of the precipitate phase*, Battelle Memorial Institute, Technical Report No. BMI-1472 (1960).
- [5] E. Rudy et D. P. Harmon, *Ternary Phase Equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems*, Technical report No. AFML-TR-65-2, part I, volume V (1965).

- [6] G. Santoro et H. B. Probst, *An explanation of microstructures in the tantalum-carbon system*, Advances in X-Ray analysis, **7**, pp. 126 - 135 (1963).
- [7] W. F. Brizes, *Diffusion of carbon in the carbides of tantalum*, Journal of Nuclear Materials, **26**, pp. 227 - 231 (1968).
- [8] W. H. Chang, J. W. Clark et G. D. Oxx Jr., *Tantalum-base alloys*, Patent N° 3.379.520 (1968).
- [9] J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*, Techniques de l'Ingénieur, **P865**, pp. 1 - 21 (2013).
- [10] T. Baudin, *Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations*, Techniques de l'Ingénieur, **M4138**, pp. 1 - 21 (2010).
- [11] M. Rocher, *Carburation d'un métal réfractaire et de ses alliages, Mécanismes et Modélisation*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, Thèse N°274TD (2002).
- [12] NF EN ISO 4545, *Essai de dureté Knoop, Partie I, méthode d'essai* (2006).

## Chapitre 3

# Mécanismes de croissance des couches de carbures de tantale, sous faible flux de carbone

L'étude bibliographique a montré que l'étude de la croissance des couches de carbures de tantale est un sujet qui a été abordée principalement dans les années 60. Les auteurs de ces études ont cherché à maximiser la croissance de ces couches, afin de pouvoir mettre en évidence leurs propriétés. Ces études ne portent que sur des structures bicouches avec TaC en surface et Ta<sub>2</sub>C sous-jacent. En revanche, aucune publication à notre connaissance ne traite des premiers instants de formation de ces couches de carbures. Avant d'étudier la croissance des couches de carbures par cémentation basse pression, il sera intéressant d'étudier les premiers stades de formation de ces couches, afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de croissance. Pour cela, l'apport en carbone durant le traitement de cémentation a été considérablement réduit. Les structures formées ont été étudiées par micrographie optique, MEB haute résolution et EBSD. Ces analyses ont permis de déterminer les relations cristallographiques entre les couches de carbures et le substrat Ta et d'expliquer la morphologie particulière des structures de surface.

## **I. Procédure expérimentale**

La technique de cémentation sous faible flux est très différente des techniques de cémentation classiques et celle-ci est spécifique à cette étude. Cette technique sera donc décrite dans ce chapitre plutôt que dans le chapitre sur les protocoles expérimentaux.

### **A. Matériaux et cémentation du tantale**

Lors d'une cémentation, le tantale est très rapidement saturé en carbone, ce qui provoque l'apparition et la croissance rapide des couches de carbures de surface [1]. Si l'on souhaite observer les premiers instants de formation de ces couches, il faut diminuer à la surface du tantale la saturation en carbone. Pour cela, il existe deux possibilités : (i) augmenter la solubilité du carbone dans le tantale, en augmentant la température ou (ii) diminuer l'apport en carbone dû à la cémentation.

Comme le montre le diagramme de phase Ta-C [2], la solubilité du tantale peut être augmentée jusqu'à 7,5% at. en portant la température de cémentation jusqu'à 3015 K. Cependant, de nombreux problèmes techniques limitent l'obtention d'une telle température. Il est donc plus simple de limiter l'apport en carbone.

Des échantillons de 5 mm d'épaisseur et de 14 mm de diamètre ont été découpés dans une barre de tantale (pureté 99,9 %). Les essais de cémentation ont été réalisés dans un four de traitement thermochimique sous pression réduite. La procédure de cémentation est composée de plusieurs étapes : mise sous vide de l'enceinte, chauffage, cémentation et refroidissement. La pression a été diminuée en dessous de 0,1 mbar. La température de cémentation (1600°C) a été atteinte avec une rampe de montée de 30°C/min. Les échantillons de tantale ont ensuite été cémentés en injectant 20 mbar d'hydrogène dans l'enceinte contenant du carbone solide. Le gaz a été maintenu dans l'enceinte pendant 5 min, puis l'enceinte a été mise sous vide primaire pendant une heure. Les échantillons ont été ensuite refroidis sous 1 bar d' $N_2$ .

Cette procédure a été mise en place afin de réduire l'apport en carbone lors de la cémentation. Durant les 5 minutes de maintien de l'enceinte sous hydrogène, le gaz réagit avec le carbone solide pour former des hydrocarbures. Ensuite, la mise sous vide réduit drastiquement la pression partielle d'hydrocarbures, ce qui réduit la vitesse de cémentation du tantale.

## **B. Préparation des surfaces**

La face enceinte ayant subi un fort flux de carbone, cela a conduit à la formation de couches de carbures de tantale identiques à celles déjà décrites dans la littérature. La technique de cémentation employée n'a pas suffi à réduire suffisamment le flux de carbone sur la face enceinte. Pour diminuer efficacement ce flux, il est nécessaire de rajouter, en plus d'une technique de cémentation spéciale, un confinement limitant l'accès au tantale des gaz carbonés. Les rugosités présentes sur le support panier créent un espace très réduit entre l'échantillon et le support, diminuant le flux de gaz carbonés circulant sur la face panier. Ce confinement permet de limiter efficacement le flux de carbone. Les structures formées sur la face panier ont permis d'étudier les premiers instants de formation des couches de carbures de tantale. Donc seule cette face a été étudiée.

Les structures formées par cémentation ont été laissées en l'état. Celles-ci n'ont pas fait l'objet d'attaques métallographiques. Des coupes transverses ont été réalisées afin d'étudier ces structures en profondeur. Ces coupes ont été polies jusqu'à une étape de finition par de la silice colloïdale ; les coupes étudiées par EBSD ont nécessité une étape supplémentaire (polissage vibratoire durant 12 h).

## **C. Procédure de traitement des résultats EBSD**

Le  $Ta_2C$  est de structure trigonale  $L'3$ . Lors des mesures EBSD, ce type de structure peut occasionner une indexation ambiguë des plans, à cause d'un problème de pseudosymétrie [3, 4]. Cela se traduit sur les données brutes d'orientations cristallographiques par l'apparition d'un mélange de deux orientations différentes dans un même grain (Figures 23 a) et b)). La mauvaise indexation peut être corrigée par un traitement des données brutes. La relation de pseudosymétrie doit être introduite dans le logiciel de traitement. Lors de cette étude, cette relation a été déterminée pour le  $Ta_2C$  à  $60^\circ$  selon la direction  $[0001]$ . L'orientation cristallographique a été homogénéisée dans les grains de  $Ta_2C$ .

Un traitement de nettoyage des grains a été réalisé après correction de la pseudosymétrie. Dans ce traitement, la taille minimale des grains est fixée à 6 pixels et l'angle de tolérance est choisi à  $5^\circ$ .



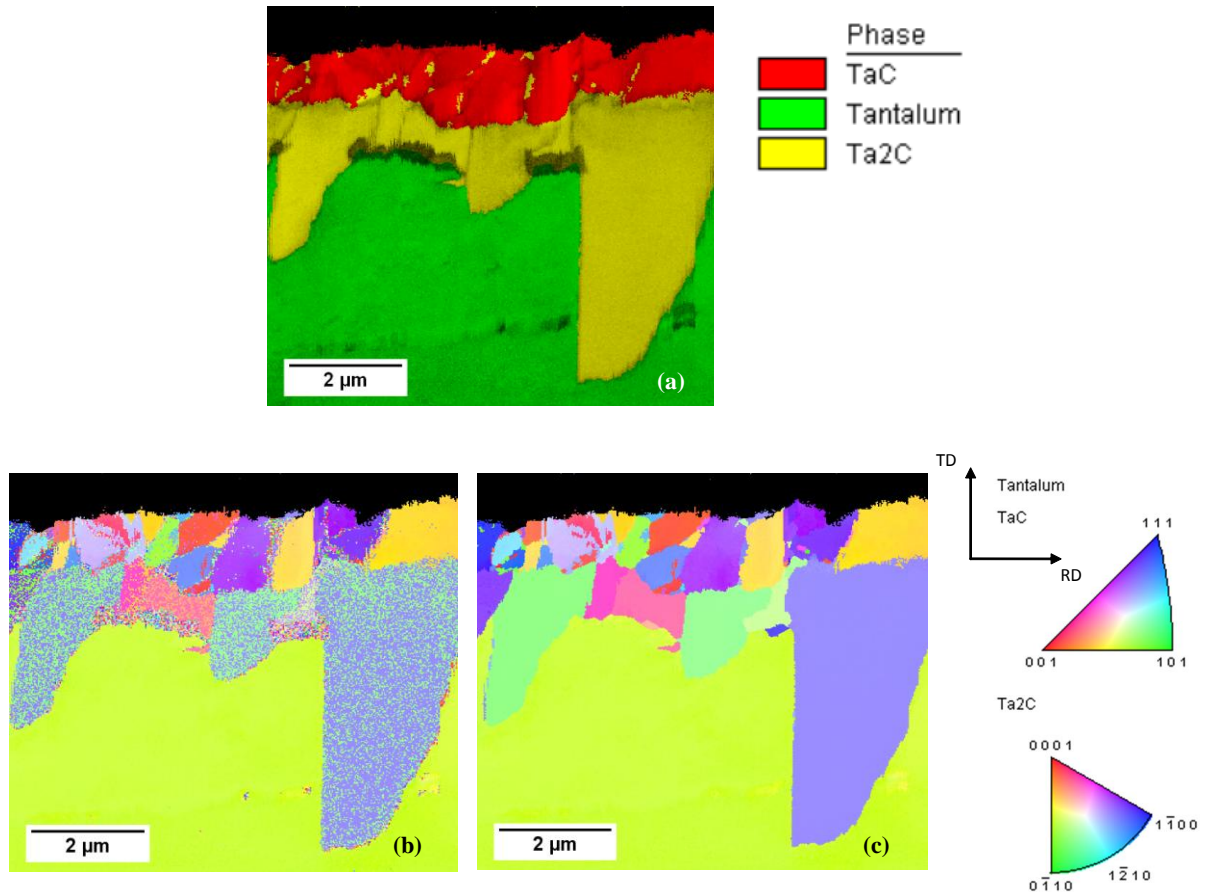


Figure 23 : Procédure de post traitement : (a) Phases analysées + Indice de Qualité, (b) Orientations cristallographiques, données brutes, (c) Orientations cristallographiques après suppression des petits grains

## II. Résultats expérimentaux

La Figure 24 est une photographie à faible résolution de la face panier, après étape de cémentation. Celle-ci montre une structure concentrique composée de 4 zones ayant des microstructures différentes (numérotées de 1 à 4 sur la Figure 24). La diversité des microstructures observées a été provoquée par la variation du flux de carbone, augmentant du centre (zone 1) vers le bord de la surface (zone 4). Par la suite, ces différentes microstructures sont étudiées.

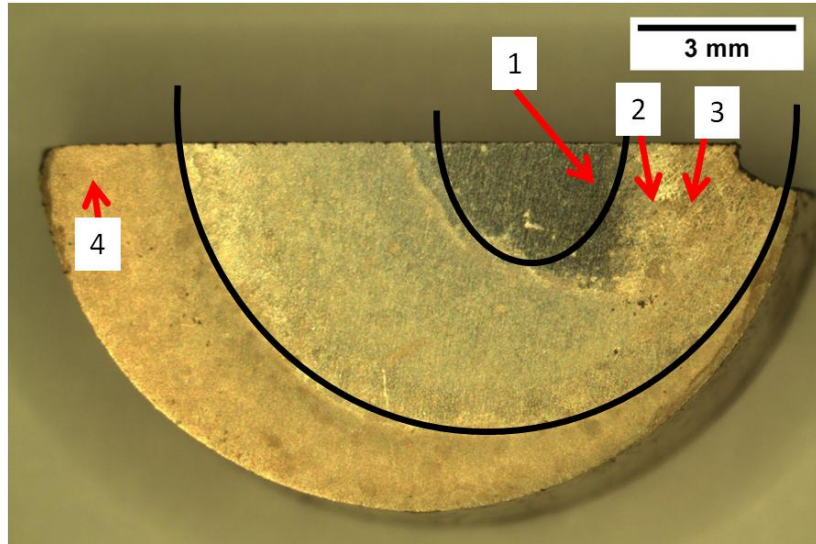


Figure 24 : Structures à faible résolution présentes sur la face coté panier d'un échantillon cémenté + localisation des différentes zones d'analyses

Des nitrures de tantale ont été détectés sur les diffractogrammes. Ces nitrures ont probablement été générés en petites quantités lors du refroidissement des échantillons sous azote. Ces composés sont donc présents uniquement en proche surface. Ceux-ci ne faisant pas l'objet de cette étude, les pics des nitrures ont été grisés sur les diffractogrammes.

### A. Etude de la zone 1

L'analyse DRX de la zone 1 (Figure 25 a) révèle la présence de deux pics de Ta (fiche JCPDS 4-0788) liés au substrat sous jacent. Le diffractogramme (Figure 25 a) montre également que deux composés ont été détectés : le  $Ta_2C$  (fiche JCPDS 32-1280) et le  $C_3Ta_4$  (JCPDS 03-065-3191). Le composé  $C_3Ta_4$  est présenté dans la littérature comme ayant une structure type NaCl, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$  [5], avec un paramètre de maille de 4,42 Å. En fait, ce composé est un  $TaC_{0,75}$  donc un TaC sous stœchiométrique ( $TaC_{ss}$ ). Le  $TaC_{ss}$  ne doit pas être confondu avec le composé  $Ta_4C_3$  ayant une structure rhomboédrique, groupe d'espace  $R\bar{3}m$  [6, 2, 7]. Contrairement à ce qui est attendu avec les fiches JCPDS, peu de pics du  $Ta_2C$  et du  $TaC_{ss}$  apparaissent dans le diffractogramme. Il est donc possible que ces structures aient une orientation préférentielle. De plus, le pic principal du  $Ta_2C$  se trouve masqué par le pic principal du Ta. Il est donc difficile de conclure sur les proportions de  $Ta_2C$  et  $C_3Ta_4$  présents.

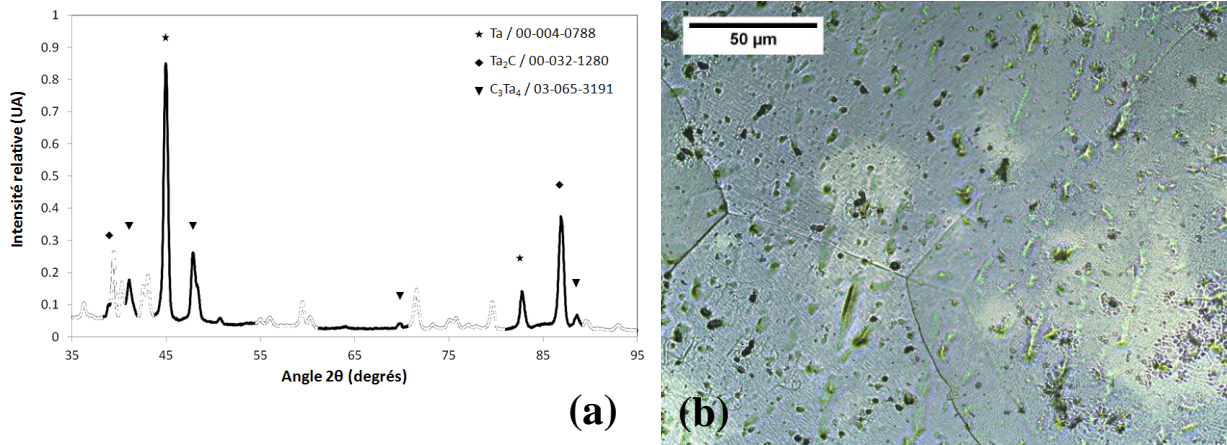


Figure 25 : (a) Diffractogramme DRX de la zone 1, (b) Micrographie optique de la zone 1, vue de dessus

La Figure 25 b) montre une micrographie réalisée dans la zone 1 en vue de dessus. Celle-ci montre une surface homogène traversée par des joints de grains. Des taches claires parsèment la surface, qui pourraient être associées à une des deux phases de la zone 1 révélées par DRX.

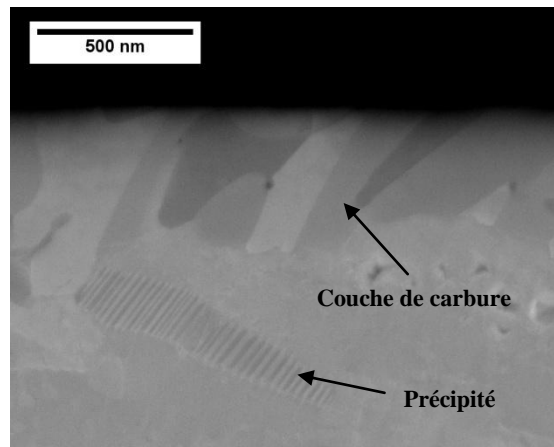
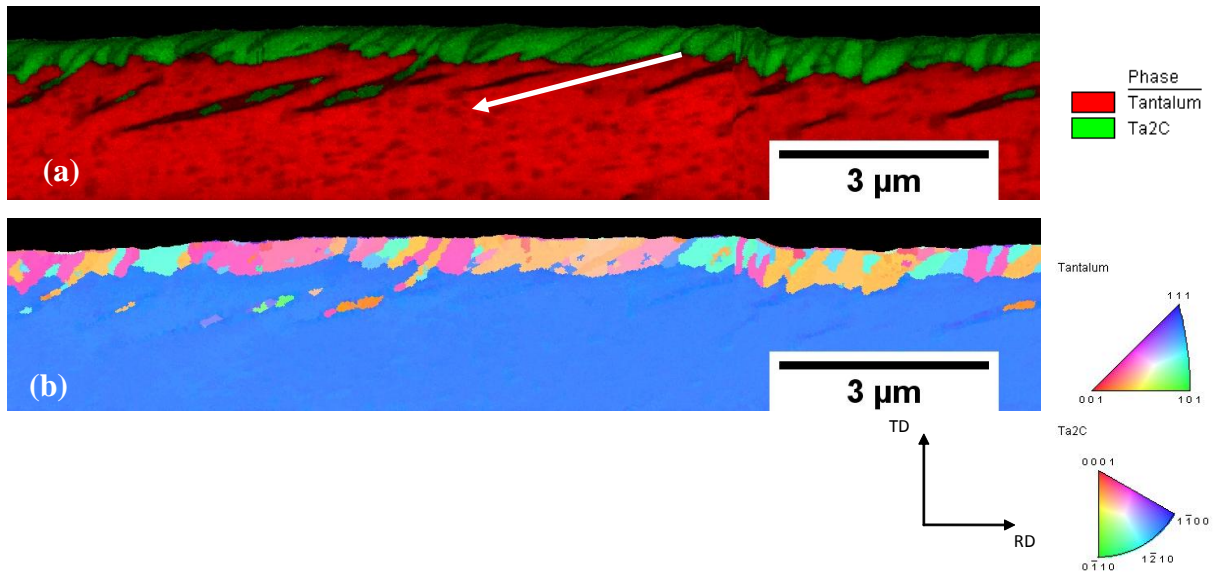


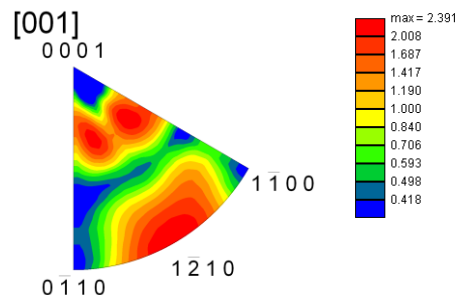
Figure 26 : Micrographie de la section transverse de la zone 1 (électrons rétrodiffusés, 15 kV),

La Figure 26 montre une vue en coupe des structures formées en surface dans la zone 1 ; une couche de carbure est visible en surface. Cette couche est polycristalline et est constituée généralement d'une épaisseur de grains. L'épaisseur de la couche de carbure a été mesurée à  $431 \pm 82$  nm. La largeur des grains est inférieure à 500 nm. Un précipité est également visible sous la couche de carbure. Les stries parallèles présentes dans le précipité suggèrent que celui-ci est fortement maclé. Le maillage de précipités de Ta<sub>2</sub>C a déjà été révélé par Dahmen [8]. D'après cet auteur, le maillage serait un mécanisme d'accommodation des contraintes induites lors du cycle de refroidissement.

La carte d'analyse des phases (Figure 27 a) montre que la couche de surface a été indexée comme étant du  $Ta_2C$ . La quantité de  $TaC_{ss}$  indexé étant négligeable, celle-ci n'a pas été présentée sur la carte de phases. La Figure 27 a) montre également que les grains de la couche de  $Ta_2C$  ont une direction préférentielle de croissance, illustrée par une flèche blanche. Cette direction ne suit pas la direction du flux de carbone, perpendiculaire à la surface. Les précipités situés en dessous de la couche suivent la même direction.



La carte d'orientation cristallographique (Figure 27 b) montre que la couche de  $Ta_2C$  est constituée de grains d'orientations différentes. Trois orientations semblent exister. Les hautes valeurs d'indices de ces plans ne permettent pas d'obtenir une indication claire sur les orientations. Celles-ci sont donc représentées sur une figure de pôles inverse, en Figure 28.



La carte montre également que la zone analysée ne contient qu'un seul grain de Ta.

La direction préférentielle de croissance de la couche de  $Ta_2C$ , ainsi que le faible nombre d'orientations cristallographiques laisse penser qu'une relation d'épitaxie existe entre le Ta et le  $Ta_2C$ . Des figures de pôles ont été réalisées, tout d'abord entre un grain de  $Ta_2C$  (Figure 29 b), et le grain de Ta (Figure 29 a), puis entre la couche entière de  $Ta_2C$  (Figure 29 d) et le Ta (Figure 29 c). Les sigles RD et TD signifient Rolling Direction et Transverse Direction. Ces directions constituent les axes des figures de pôles. Seuls les hémisphères positifs ont été représentés.

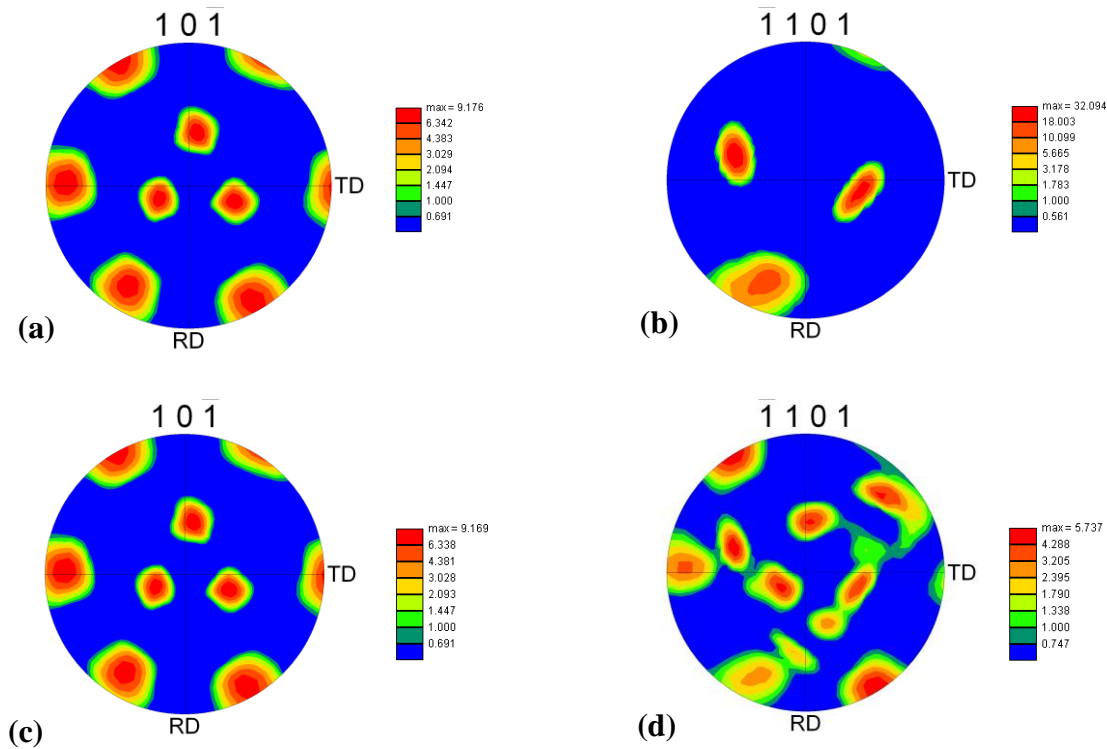


Figure 29 : Figures de pôles réalisées sur la zone 1, Ta selon  $\{10\bar{1}\}/<10\bar{1}>$ ,  $Ta_2C$  selon  $\{\bar{1}101\}/<\bar{1}717010>$ , Comparaison entre le grain de Ta (a) et un grain de  $Ta_2C$  (b), Comparaison entre le grain de Ta (c) et la couche entière de  $Ta_2C$  (d)

La figure de pôle réalisée entre un grain de  $Ta_2C$  (Figure 29 b) et le grain de Ta (Figure 29 a) montre une correspondance entre 2 plans de la famille  $\{10\bar{1}\}$  du Ta et 2 plans de la famille  $\{\bar{1}101\}$ . Cette correspondance entre ces familles de plans a déjà été citée dans la littérature [8].



La figure de pôle  $\{ \bar{1}101 \}$  réalisée dans la couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$  (Figure 29 d) montre que les grains de  $\text{Ta}_2\text{C}$  ont d'autres orientations que celles présentées dans la Figure 29 c). Certaines correspondent aux plans de la famille  $\{ 10\bar{1} \}$  du Ta. Tous les plans  $\{ 10\bar{1} \}$  de la figure de pôle coïncident avec des plans  $\{ \bar{1}101 \}$  du  $\text{Ta}_2\text{C}$ . Cela signifie que les grains de  $\text{Ta}_2\text{C}$  présentent plusieurs orientations cristallographiques, mais la relation d'épitaxie est conservée et celle-ci peut s'appliquer sur d'autres plans  $\{ 10\bar{1} \}$  du Ta.

## B. Etude de la zone 2

Le diffractogramme (Figure 30 a) montre la présence des mêmes phases qu'en zone 1, à savoir le  $\text{Ta}_2\text{C}$  et le  $\text{TaC}_{ss}$ . Le substrat Ta a également été détecté. Les résultats sur le Ta sont comparables à ceux relevés dans la zone 1. Les pics de  $\text{TaC}_{ss}$  étant tous présents par rapport à la fiche JCPDS 03-065-3191, le nombre d'orientations cristallographiques analysés par le volume irradié a augmenté par rapport à la zone 1.

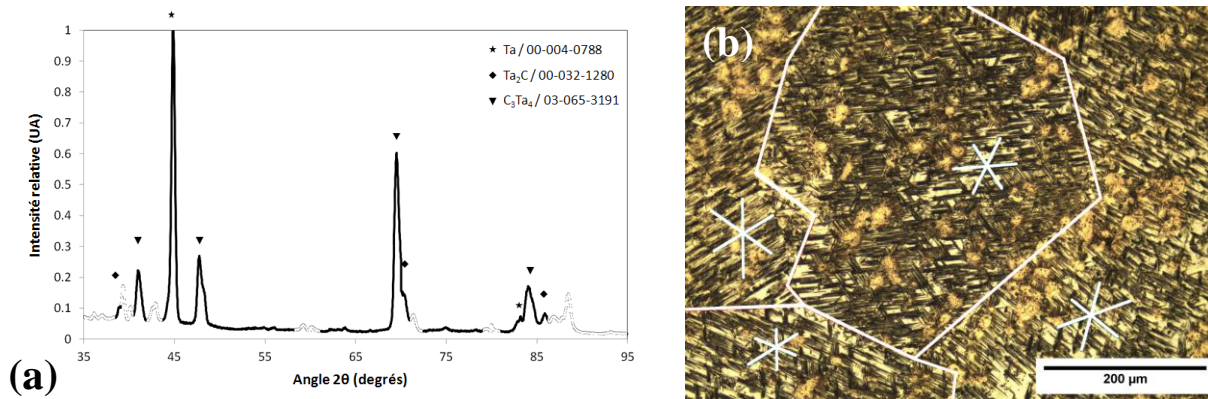


Figure 30 : (a) Diffractogramme DRX de la zone 2, (b) Micrographie optique de la zone 2, vue de dessus

La micrographie (Figure 30 b) a été enregistrée dans la zone 2. La surface est constituée par des aiguilles orientées. Différentes régions d'orientations préférentielles sont visibles sur la micrographie. La ligne blanche montre la démarcation entre les différentes régions. Les croix blanches montrent les orientations préférentielles des aiguilles dans chaque région présente sur la micrographie. Chaque région semble avoir ses propres orientations préférentielles, sans rapport les unes avec les autres. L'angle formé par ses aiguilles est de  $61,9^\circ \pm 2,6$ . Des micrographies haute résolution et des analyses EBSD ont été réalisées sur des vues en coupe dans le but d'expliquer les orientations préférentielles des microstructures de surface.

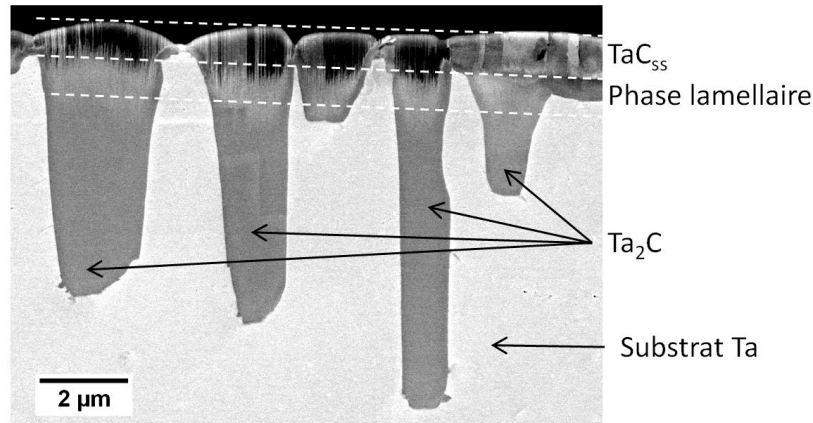


Figure 31 : Micrographie haute résolution de la vue en coupe de la zone 2 (électrons rétrodiffusés, 15 kV)

La micrographie MEB à haute résolution (Figure 31) montre deux phases en surface liées par une phase intermédiaire. La phase en surface est discontinue et forme une série de reliefs. Celle-ci est constituée d'une alternance de bandes parallèles, caractéristique d'un maillage. Ces bandes sont toutes orientées perpendiculairement à la surface. L'analyse EBSD de la zone 2 (Figures 32 a) et b)) montre que la phase de surface est constituée de TaC. Le logiciel d'indexation a indexé le TaC<sub>ss</sub> détecté par DRX comme étant du TaC stœchiométrique, du fait de la faible différence de paramètre de maille (TaC<sub>ss</sub> : 4,42 Å et TaC : 4,4545 Å). Les orientations des grains de TaC se limitent en grande majorité à deux orientations différentes. Celles-ci sont représentées dans la Figure 33.

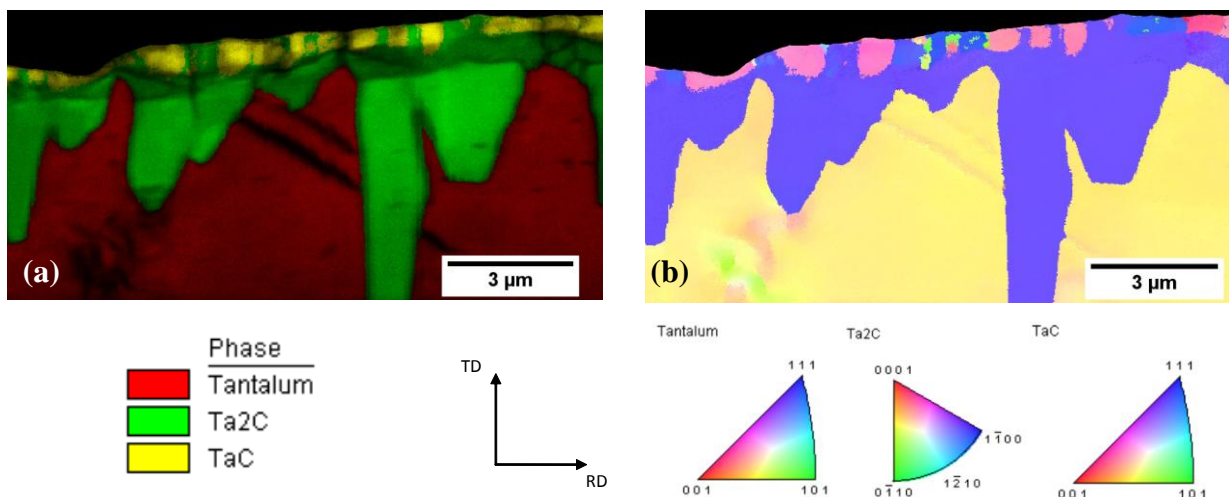


Figure 32 : (a) Carte des phases + Indice Qualité, à la surface en zone 2, (b) Carte d'orientation cristallographique dans la zone 2

La deuxième phase est constituée de grains très allongés, allant jusqu'à 8,5  $\mu\text{m}$  de la surface. Chaque relief de surface est associé à un grain allongé. L'analyse EBSD (Figures 32 a) et b)) montre que ces grains sont constitués de  $\text{Ta}_2\text{C}$ . La couche est constituée de plusieurs grains colonnaires de même orientation.

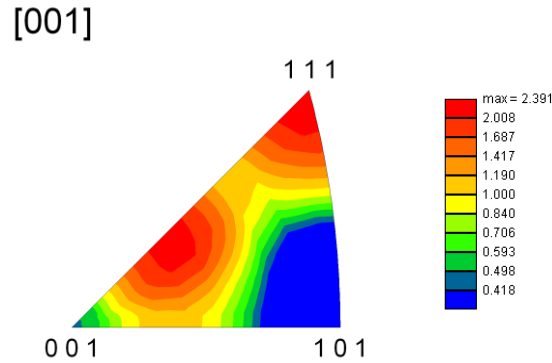


Figure 33 : IPF selon [001], Orientations préférentielles de la couche de TaC dans la zone 2

La phase intermédiaire est une phase transitoire entre la phase de surface et la phase allongée. Cette phase est lamellaire et perpendiculaire à la surface. Ces lamelles sont orientées dans la même direction que les joints de macles. La phase intermédiaire n'a pas été indexée par l'analyse EBSD. Les analyses EBSD confirment l'analyse DRX sur la nature des phases de surface.

Des figures de pôles ont été réalisées entre le substrat Ta et la couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$  et entre les couches de  $\text{Ta}_2\text{C}$  et de TaC, afin d'étudier de possibles relations cristallographiques. Les Figures 34 a) et b) montrent les figures de pôles Ta  $\{10\bar{1}\}$  et  $\text{Ta}_2\text{C}$   $\{\bar{1}101\}$ . Deux plans  $\{10\bar{1}\}$  du Ta correspondent avec 2 plans  $\{\bar{1}101\}$  du  $\text{Ta}_2\text{C}$  (Figure 34 b). Cette configuration est identique à celle obtenue dans la zone 1.

Les relations cristallographiques entre  $\text{Ta}_2\text{C}$  et TaC ont également été étudiées à l'aide des figures de pôles (Figures 34 a) et b). La comparaison des figures de pôles TaC  $\{111\}$  et  $\text{Ta}_2\text{C}$   $\{0001\}$  (Figures 34 c) et d) montre que :

- un plan de la famille  $\{111\}$  du TaC correspond avec  $\{0001\}$  du  $\text{Ta}_2\text{C}$ ,
- la couche de TaC contient des macles et le plan de macle du TaC fait partie de la famille  $\{111\}$ .

En effet, la famille de plan  $\{111\}$  dispose de 4 plans équivalents. Or la figure de pôle  $\{111\}$  du TaC compte 7 pôles. Deux orientations différentes sont présentes sur la figure de pôle. Il



devrait donc y avoir 8 pôles. Or, deux pôles coïncident du fait d'un plan commun entre les deux orientations, ce qui réduit le nombre de pôles à 7.

Des mesures d'angles de désorientation ont été réalisées entre plusieurs grains de TaC maclés. L'angle mesuré est de  $60^\circ \pm 0,5^\circ$ . La relation de maclage du TaC est donc une rotation de  $60^\circ$  autour de l'axe  $[111]$ .

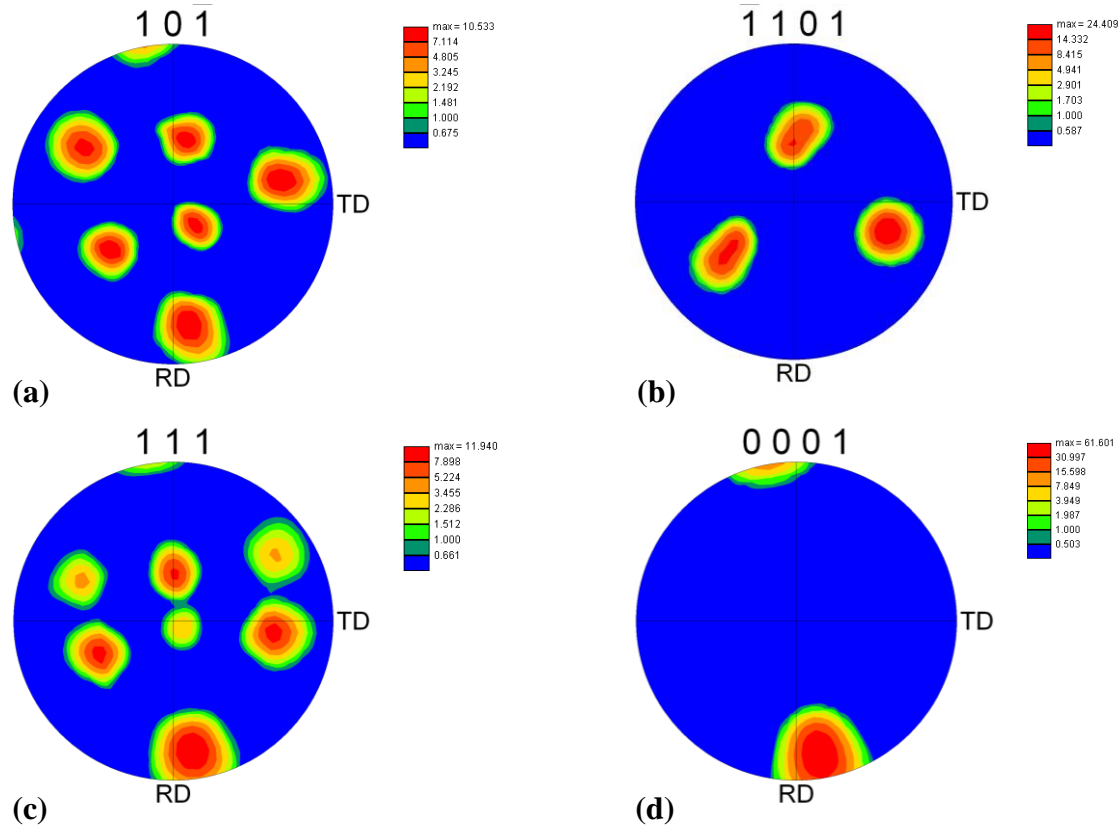


Figure 34 : Figures de pôles réalisées sur la zone 2, (a) Ta selon  $\{10\bar{1}\}/<10\bar{1}>$ , (b) Ta<sub>2</sub>C selon  $\{\bar{1}101\}/<\bar{1}717010>$ , (c) TaC selon  $\{111\}/<111>$ , (d) Ta<sub>2</sub>C selon  $\{0001\}/<0001>$

L'ensemble de ces observations peuvent s'expliquer en supposant que la phase intermédiaire est constituée de Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. En effet, Rowcliffe [9] et Morris *et al.* [10] affirment que le Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> peut être une phase intermédiaire entre le TaC et le Ta<sub>2</sub>C. Une relation cristallographique existe entre ces trois phases :  $\{111\}_{\text{TaC}}//\{0001\}_{\text{Ta}_4\text{C}_3}//\{0001\}_{\text{Ta}_2\text{C}}$  ;  $<110>_{\text{TaC}}//<10\bar{1}0>_{\text{Ta}_4\text{C}_3}//<10\bar{1}0>_{\text{Ta}_2\text{C}}$ . Cette relation explique pourquoi les joints de macles du TaC, orientés selon les plans  $\{111\}$ , sont alignés avec les lattes de Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (Figure 31).

D'autres relations cristallographiques ont été relevées entre le TaC et le Ta<sub>2</sub>C. Les figures de pôles des Figures 35 a) et b) montrent la correspondance des trois pôles des plans  $\{20\bar{2}3\}$  du Ta<sub>2</sub>C avec 3 pôles des plans  $\{100\}$  du TaC. Les 3 autres pôles de la figure  $\{100\}_{\text{TaC}}$  sont dus

au maillage du TaC. Cela montre qu'une partie seulement de la couche de TaC dispose de la relation cristallographique  $\{100\}_{\text{TaC}} // \{20\bar{2}3\}_{\text{Ta}_2\text{C}}$  et  $\langle 100 \rangle_{\text{TaC}} // \langle 90\bar{9}8 \rangle_{\text{Ta}_2\text{C}}$ . La même remarque peut s'appliquer pour la relation cristallographique  $\{110\}_{\text{TaC}} // \{10\bar{1}3\}_{\text{Ta}_2\text{C}}$  et  $\langle 110 \rangle_{\text{TaC}} // \langle 90\bar{9}16 \rangle_{\text{Ta}_2\text{C}}$  (Figures 35 c) et d)).

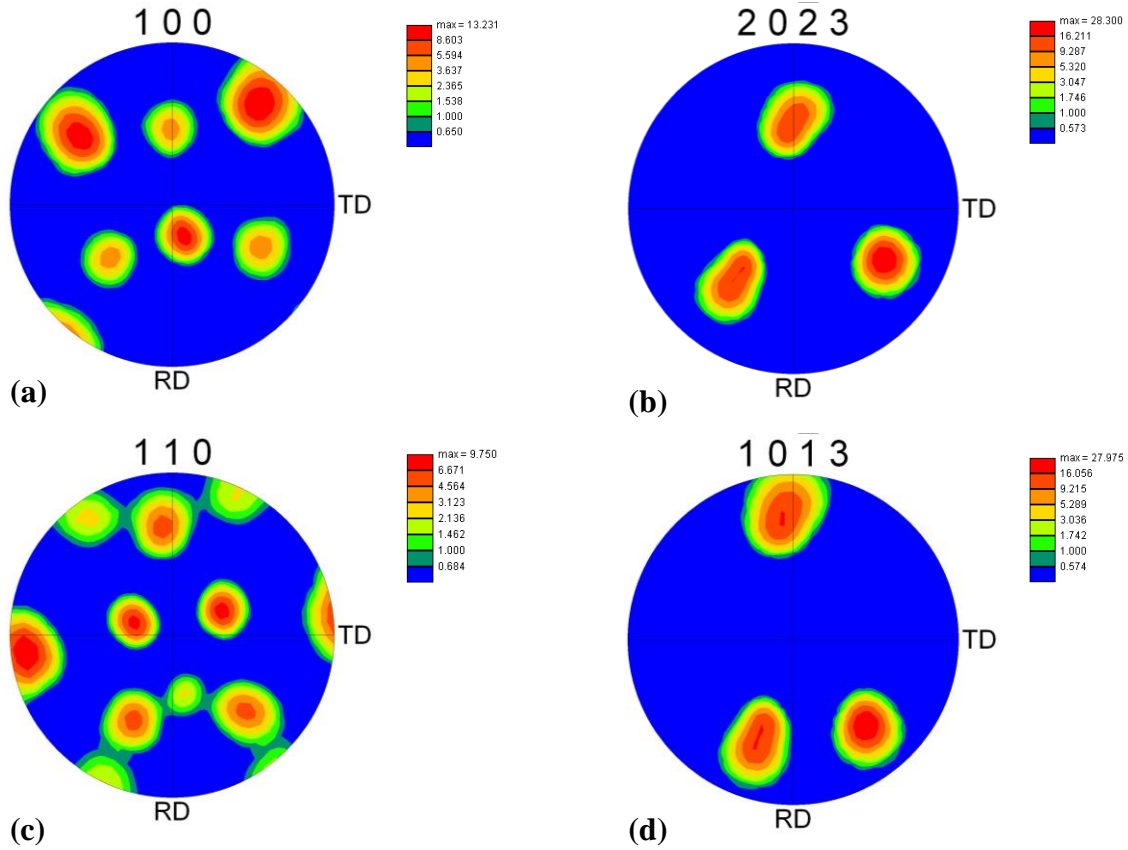


Figure 35 : Comparaison des figures de pôles réalisées en zone 2, (a) TaC selon  $\{100\}$ , (b) Ta<sub>2</sub>C selon  $\{20\bar{2}3\}$ , (c) TaC selon  $\{110\}$ , (d) Ta<sub>2</sub>C selon  $\{10\bar{1}3\}$

La forte orientation des aiguilles de TaC serait donc due aux relations entre le TaC et le Ta<sub>2</sub>C. Il existe également une relation de croissance entre le Ta et le Ta<sub>2</sub>C. Il est donc probable que l'orientation des aiguilles soit directement liée à l'orientation des grains de Ta constituant le substrat des couches de carbures. Ceci explique la texture observée par la croissance des aiguilles (Figure 30 b).

L'analyse des figures de pôles montre également le maillage de la couche de TaC selon une rotation de 60° autour de l'axe  $\langle 111 \rangle$ . Cette relation peut expliquer les structures en étoile formées par les aiguilles de TaC, visibles dans la zone 2 (Figure 30 b).

### C. Etude de la zone 3

Le diffractogramme de la zone 3 (Figure 36 a) montre la présence des mêmes phases qu'en zones 1 et 2, à savoir le  $Ta_2C$  et le  $TaC_{ss}$ . Une augmentation de la hauteur de deux pics (à  $41^\circ$  et à  $47,7^\circ$ ) du  $TaC_{ss}$  (Figure 30 a) a été constatée par rapport à la zone 2. En revanche, l'intensité du troisième pic (à  $69,8^\circ$ ) du  $TaC_{ss}$  en zone 3 a diminué par rapport à la zone 2. L'intensité de ce pic est inférieure aux deux premiers pics. Les données de la fiche du  $TaC_{ss}$  alias  $C3Ta4$  (fiche JCPDS 03-065-3191) indiquent que les deux premiers pics sont les plus intenses (respectivement 999/1000 et 582/1000). La variation d'intensité de ces pics indique une diminution de la texture de surface et une augmentation de la proportion de  $TaC_{ss}$  dans le volume irradié. La micrographie en vue de dessus de la zone 3 (Figure 36 b) montre une structure analogue à celle présentée dans la zone 2 (Figure 30 b), à savoir une surface constituée d'aiguilles orientées et formant des régions d'orientations préférentielles. Toutefois, le relief formé par les aiguilles, visible en zone 2, semble beaucoup moins marqué et beaucoup plus homogène.

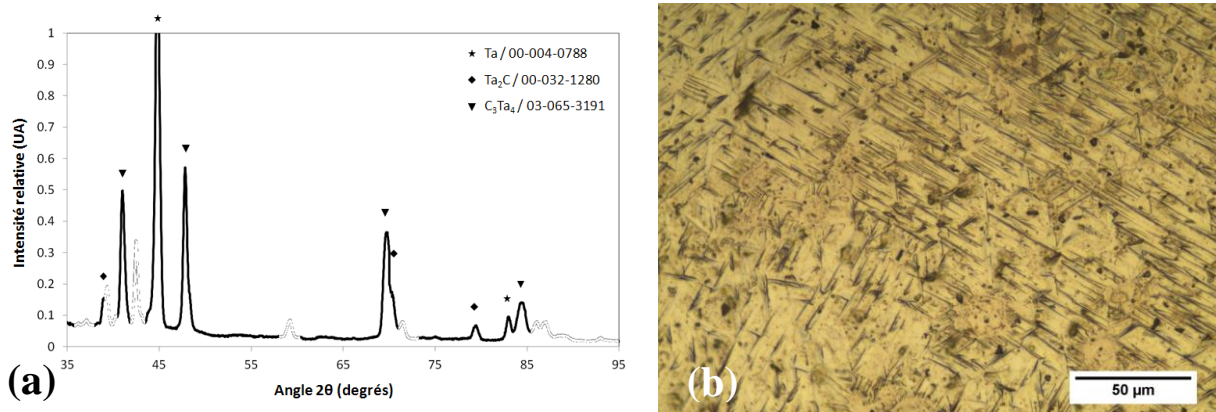
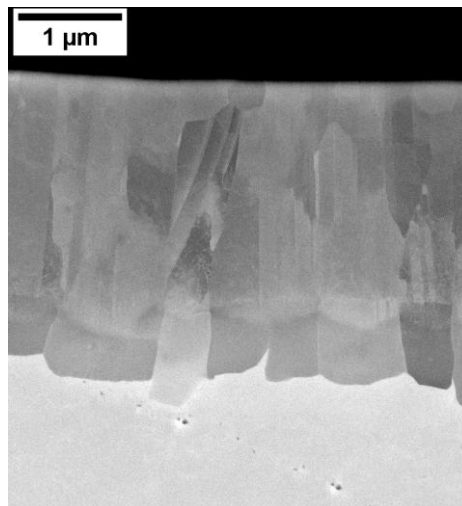


Figure 36 : (a) Micrographie optique de la zone 3, vue de dessus, (b) Micrographie de la zone 3

La micrographie à haute résolution (en vue de coupe) de la zone 3 (Figure 37) montre une structure bicouche constituée de 2 phases distinctes liées par une phase intermédiaire lamellaire. La phase de surface est constituée de grains colonnaires. L'analyse EBSD de la zone 3 (Figure 38 a) montre que la phase de surface est constituée de  $TaC$ . L'épaisseur de cette couche a augmenté par rapport à celle mesurée dans la zone 2 (épaisseur inférieure à 2 microns). La couche de  $TaC$  (Figure 38 b) est constituée de grains colonnaires, avec 2 orientations marquées. Ces 2 orientations semblent identiques à celles de la zone 2. La deuxième couche de grains sous jacente de la couche de  $TaC$  est constituée par des grains

colonnaires. Les joints de grains de la couche de TaC se prolongent dans la couche de grains sous jacente. L'analyse EBSD montre que cette couche est constituée par du Ta<sub>2</sub>C (Figure 38 a). L'orientation du substrat Ta semble identique à la zone 2. Il est possible que les 2 analyses EBSD des zones 2 et 3 aient été réalisées dans le même grain de Ta. Cela explique les similitudes d'orientations dans la couche de TaC entre les zones 2 et 3.



*Figure 37 : Micrographie de la section transverse de la zone 3, Micrographie haute résolution (électrons rétrodiffusés, 15 kV)*

La cartographie des phases et de l'Indice Qualité (Figure 38 a) montre que la couche de Ta<sub>2</sub>C est constituée par des grains de structures colonnaires. L'Indice Qualité montre les joints de grains bien marqués dans la couche de Ta<sub>2</sub>C. Cependant, la carte d'orientations cristallographiques (Figure 38 b) montre que la couche de Ta<sub>2</sub>C est constituée uniquement de deux grains, présentant une relation de pseudosymétrie. Les joints de grains de Ta<sub>2</sub>C montrés par la Figure 38 a) ne sont pas visibles dans la carte d'orientations cristallographiques. Ceci est dû au traitement de correction de la pseudosymétrie du Ta<sub>2</sub>C. En effet, l'analyse des données brutes montre qu'une faible désorientation existe entre les différents grains de Ta<sub>2</sub>C. Cette désorientation a été gommée par le traitement de la pseudosymétrie. Celle-ci est comprise entre 0 et 8° et est suffisante pour expliquer la présence de joints de grains dans la carte d'Indice Qualité.

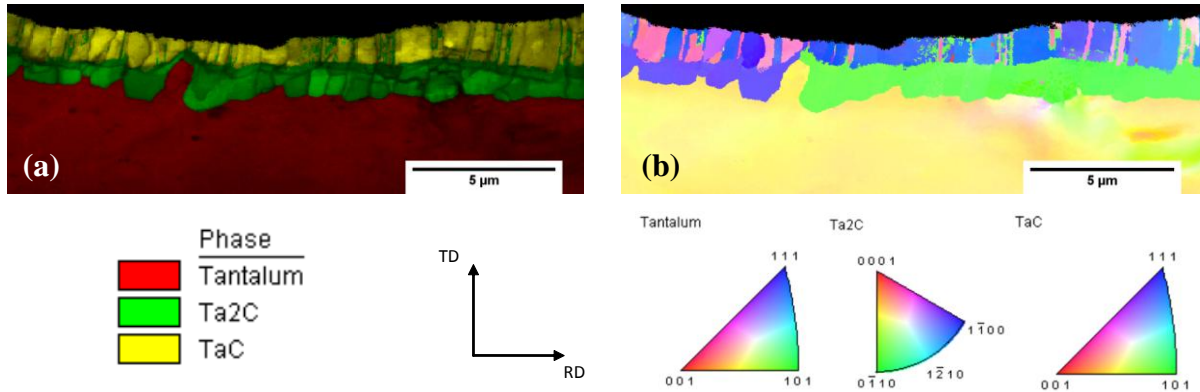


Figure 38 : (a) Carte des phases + Indice Qualité, à la surface en zone 3, (b) Carte d'orientation cristallographique dans la zone 3

Des figures de pôles ont été réalisées dans la zone 3 afin d'étudier l'évolution des relations cristallographiques entre les couches de carbures de tantale et le substrat tantale. Les correspondances entre Ta  $\{10\bar{1}\}$  et Ta<sub>2</sub>C  $\{\bar{1}101\}$  entre TaC  $\{111\}$  et Ta<sub>2</sub>C  $\{0001\}$  ont été vérifiées (Figure 39).

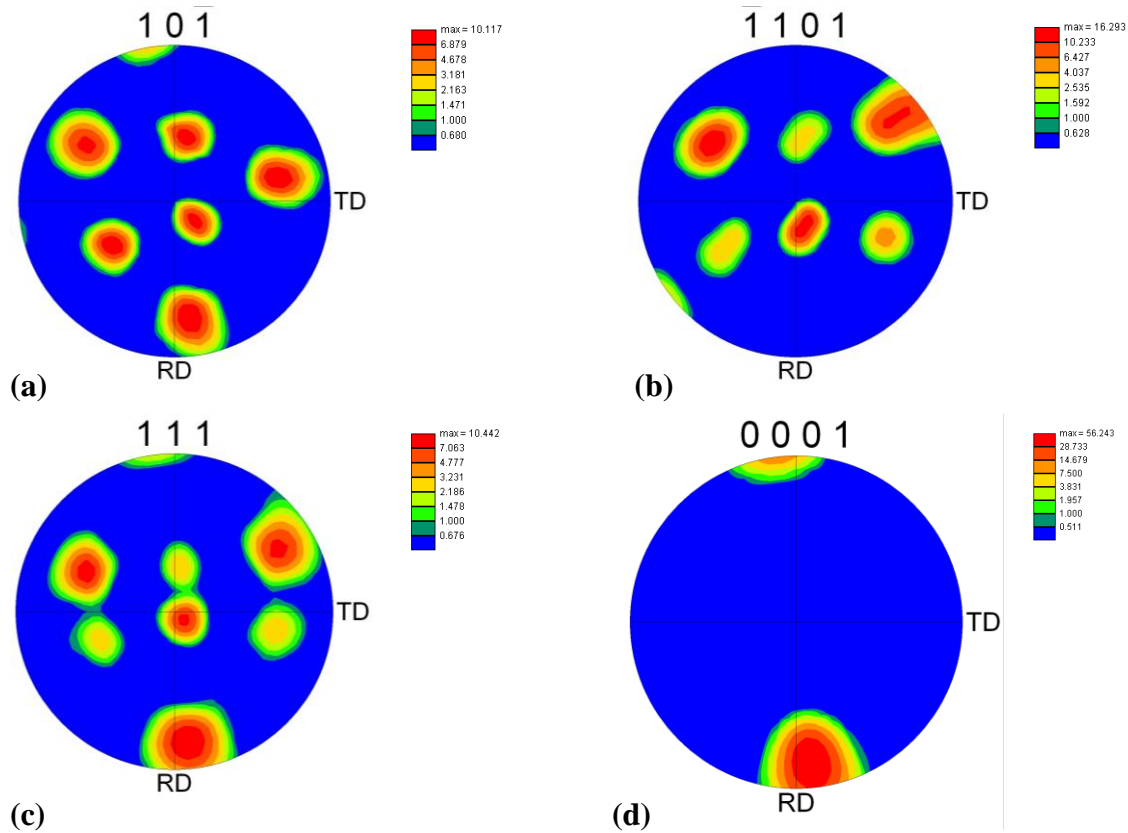


Figure 39 : Figures de pôles réalisées sur la zone 3, (a) Ta selon  $\{10\bar{1}\}/<10\bar{1}>$ , (b) Ta<sub>2</sub>C selon  $\{\bar{1}101\}/<\bar{1}101>$ , (c) TaC selon  $\{111\}/<111>$ , Ta<sub>2</sub>C selon  $\{0001\}/<0001>$

La Figure 39 b) montre que le  $Ta_2C$  compte six pôles alors que le nombre de plans équivalents dans une structure trigonale est de 3 (Figure 34 b). De plus, il semble y avoir une symétrie entre ces 6 pôles. Cette symétrie pourrait être due à :

- la présence d'un maclage dans la couche de  $Ta_2C$ ,
- un résidu de la correction de la pseudosymétrie.

En effet, dans les données cristallographiques brutes, deux orientations pseudosymétriques sont présentes dans un même grain de  $Ta_2C$ , et sont réparties de façon homogène. Si le traitement de correction de pseudosymétrie ne supprime pas totalement l'une des deux orientations, alors cette pseudosymétrie peut être interprétée comme un maclage.

Si l'on ne prend pas en compte le maclage artificiel du  $Ta_2C$ , ces figures de pôles sont identiques à celles relevées dans la zone 2 (Figure 34). Les relations cristallographiques relevées dans la zone 2 n'ont donc pas évolué dans la zone 3.

#### **D. Etude de la zone 4**

Le diffractogramme de la zone 4 (Figure 40 a) a été réalisé dans la zone la plus enrichie en carbone. La Figure 40 a) montre un net changement de microstructure, comparé aux zones 1, 2 et 3. Les pics de Ta ont quasiment disparus, indiquant l'augmentation de l'épaisseur des autres composés détectés. Il apparaît également que les pics de  $TaC_{ss}$  se sont élargis. Cet élargissement provient de l'apparition d'une "nouvelle" phase, le TaC stœchiométrique (fiche JCPDS 35-0801). Ceci est dû à l'enrichissement du  $TaC_{ss}$  en carbone, causant l'augmentation du paramètre de maille [11] et le décalage des pics vers les petits angles. La hauteur des pics de  $TaC_{ss}$  et de TaC a augmenté par rapport aux pics de  $Ta_2C$ . Ceci indique que le volume analysé de TaC et  $TaC_{ss}$  a augmenté par rapport à celui du  $Ta_2C$ .



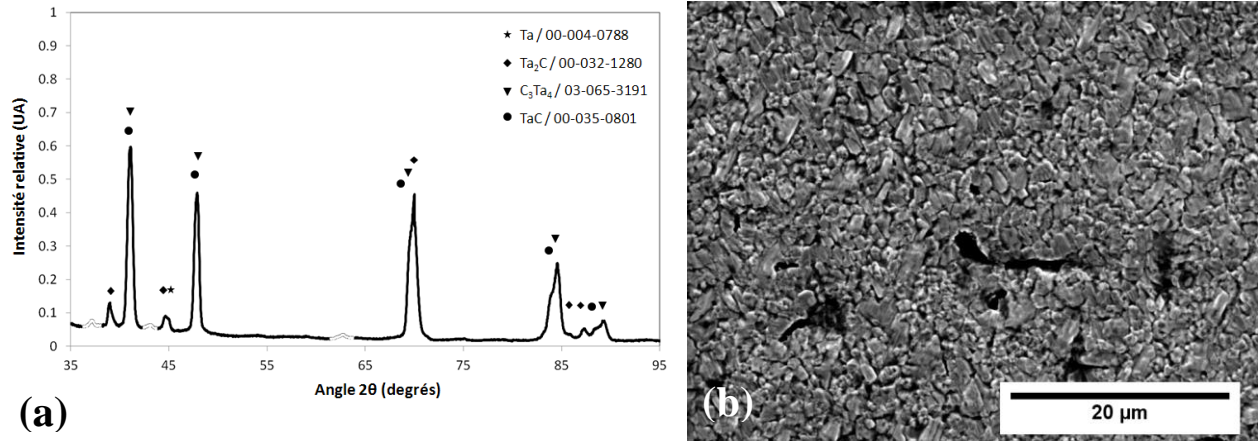


Figure 40 : (a) Diffractogramme DRX de la zone 4, (b) Micrographie MEB de la zone 4, vue de dessus

La Figure 40 b) montre une structure totalement différente des structures décrites précédemment. Celle-ci montre une surface avec des grains équiaxes, d'un diamètre de l'ordre du micron (mesurés sur la Figure 40).

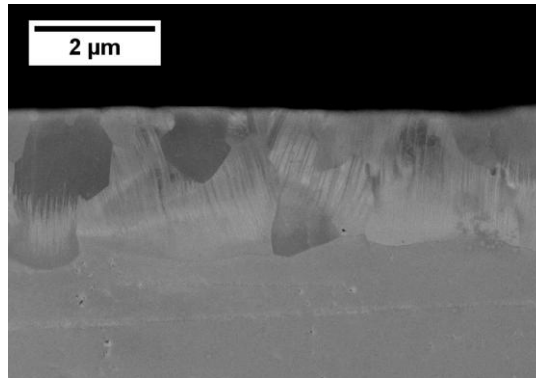


Figure 41 : Micrographie haute résolution de la vue en coupe de la zone 2 (électrons rétrodiffusés, 15 kV)

La Figure 41 détaille la structure vue en coupe, présente à la surface de la zone 4. La couche observée est composée de 2 couches de grains. L'analyse EBSD (Figure 42 a) montre que ces couches de carbures sont constituées de TaC en surface et de Ta<sub>2</sub>C pour la couche de carbure sous jacente. La nature des phases est identique à celles relevées dans les zones 2 et 3. Toutefois, l'analyse EBSD de la zone 4 montre un changement visible de microstructure dans les couches de surface, par rapport aux couches des zones 2 et 3. Si la cartographie des phases et d'Indice Qualité ne montre qu'un épaissement de la couche de TaC au détriment de la couche de Ta<sub>2</sub>C (Figure 42 a), la carte d'orientations cristallographiques (Figure 42 b)

présente un changement réel dans les orientations des deux couches. En effet, les couches de TaC et de Ta<sub>2</sub>C présentent des orientations cristallographiques beaucoup plus diversifiées. Toutefois, il est à noter que la Figure 42 a) montre la structure colonnaire des deux couches de carbures et une continuité dans les joints de grains du TaC et du Ta<sub>2</sub>C. On note également qu'il y a peu de joints de grains présents entre la couche de TaC et de Ta<sub>2</sub>C. Ceci peut s'expliquer par la présence de la phase intermédiaire visible dans la Figure 41. Celle-ci n'a pas été indexée.

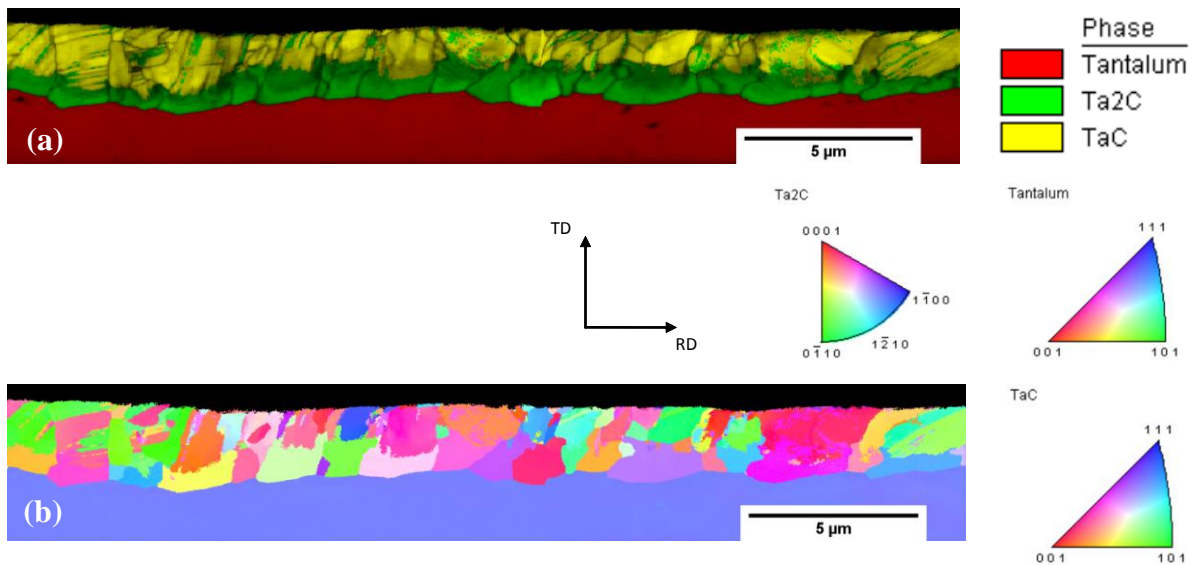


Figure 42 : (a) Carte des phases + Indice Qualité, à la surface en zone 4, (b) Carte d'orientation cristallographique dans la zone 4

Les figures de pôles Ta {10 $\bar{1}$ } (Figure 43 a) et Ta<sub>2</sub>C { $\bar{1}101$ } (Figure 43 b) confirment bien la diversification des orientations cristallographiques du Ta<sub>2</sub>C. En effet, il semble y avoir beaucoup moins de correspondance entre les pôles du Ta et du Ta<sub>2</sub>C.

Les figures de pôles TaC {111} (Figure 43 c) et Ta<sub>2</sub>C {0001} montrent que les pôles du TaC et du Ta<sub>2</sub>C sont encore en correspondance, ce qui prouve qu'il y a encore des relations cristallographiques entre les deux phases.



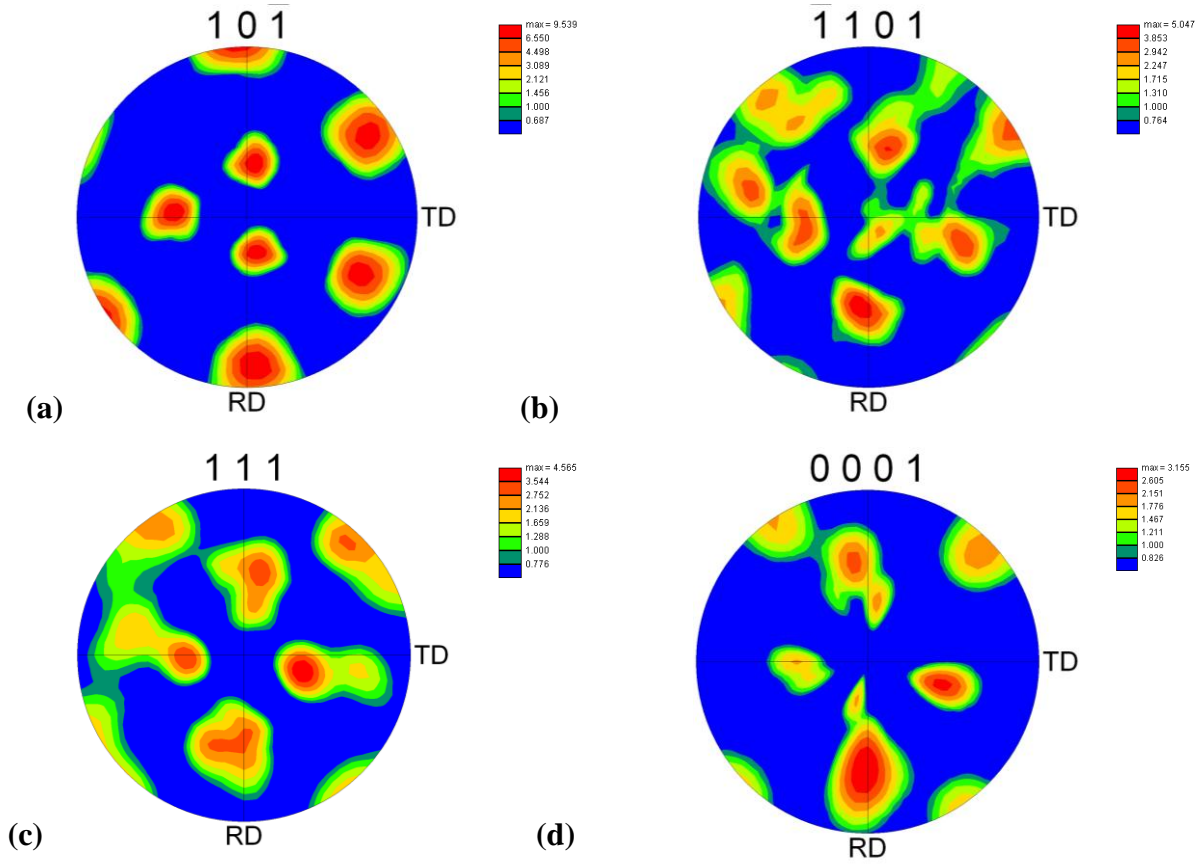


Figure 43 : Figures de pôles réalisées sur la zone 4, (a) Ta selon  $\{10\bar{1}\}/<10\bar{1}>$ , (b)  $Ta_2C$  selon  $\{\bar{1}101\}/<\bar{1}7\ 17\ 0\ 10>$ , (c) TaC selon  $\{111\}/<111>$ ,  $Ta_2C$  selon  $\{0001\}/<0001>$

Afin de le vérifier, des figures de pôles ont été réalisées sur des zones englobant un grain de TaC et le grain de  $Ta_2C$  adjacent. Deux zones ont été testées (Figure 44). Les figures de pôles montrent que les 2 grains de TaC sont faiblement maclés. Elles prouvent également la présence d'une relation entre le plan  $\{0001\}$  du  $Ta_2C$  et un des plans  $\{111\}$  du TaC. Celle-ci est présente dans les 2 paires de grains testées.

Il semble que pour la zone 4, les relations cristallographiques entre Ta et  $Ta_2C$  sont moins marquées que dans les autres zones. Mais les relations entre TaC et  $Ta_2C$  sont toujours présentes.

La diversité des orientations cristallographiques de la couche de TaC peut expliquer la microstructure homogène et équiaxe visible avec la micrographie de surface (Figure 40 b).

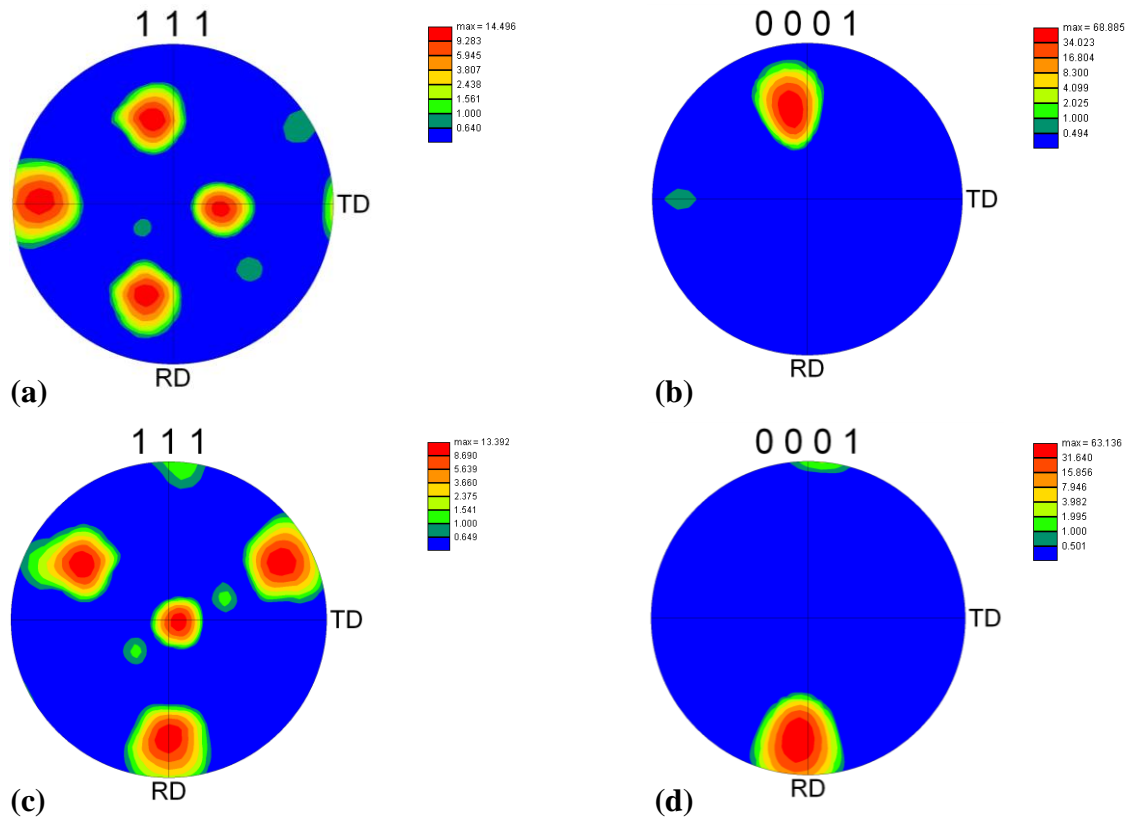


Figure 44 : Figures de pôles sur des grains de TaC et Ta<sub>2</sub>C adjacents, (a) TaC selon {111}, grain 1 ; (b) Ta<sub>2</sub>C selon {0001}, grain 1 ; (c) TaC selon {111}, grain 2 ; (d) Ta<sub>2</sub>C selon {0001}, grain 2

### III. Synthèse des résultats

#### A. Microstructures vue en coupe

L'augmentation du flux de carbone, du centre (zone 1) vers le bord de l'échantillon (zone 4), a provoqué un enrichissement progressif de la surface en carbone. L'analyse globale des diffractogrammes montre que la proportion de carbures de tantale augmente progressivement dans le volume irradié, jusqu'à pratiquement occulter le signal du Ta. Le TaC<sub>ss</sub> présent en faible quantité dans la zone 1, est beaucoup plus présent en zones 2-3 et encore plus en zone 4. Celui-ci s'enrichit également en carbone, jusqu'à devenir du TaC stœchiométrique. Cette variation de la nature de carbure de tantale de surface s'explique par le degré de saturation du tantale en carbone. Dans la zone 1, la plus faible épaisseur de couche de carbure ( $431 \pm 82$  nm) a été relevée. De plus, cette couche était constituée de Ta<sub>2</sub>C, le carbure le plus pauvre en carbone du système Ta/C [12]. Ceci indique que le flux de carbone entrant était à peine supérieur au flux de diffusion du carbone en proche surface du tantale. Le flux de carbone a

été tout juste suffisant pour saturer la surface du tantale en carbone et donc créer la couche de  $Ta_2C$ . L'augmentation du flux de carbone dans la zone 2 a accéléré la croissance des grains de  $Ta_2C$ , conduisant à l'apparition de grains très allongés dans le substrat Ta. Le flux de carbone a également été suffisamment important pour saturer la couche de  $Ta_2C$  en carbone, conduisant à l'apparition du TaC en surface. À notre connaissance, la croissance très irrégulière des grains de  $Ta_2C$  n'est pas expliquée dans la littérature. Il est possible que cette croissance exagérée soit due à une orientation cristallographique spécifique du  $Ta_2C$ . L'analyse de la figure de pôle  $\{0001\}$  du  $Ta_2C$  (Figure 34 d) montre que les plans  $\{0001\}$  des grains de  $Ta_2C$  sont quasiment perpendiculaires à la surface, dans l'axe de croissance des grains. En parallèle, Dahmen [8] affirme dans ces travaux sur la précipitation du  $Ta_2C$  dans une matrice Ta, que la direction privilégiée de croissance des précipités de  $Ta_2C$  est parallèle aux plans  $\{0001\}$ . Il est donc probable qu'il y ait un lien entre l'orientation cristallographique des grains de  $Ta_2C$  et leurs croissances exagérées (par rapport aux autres zones). Cette hypothèse reste à confirmer. En comparaison avec les zones 1 et 2, l'augmentation du flux du carbone dans la zone 3 a conduit à l'apparition plus hâtive de la couche de TaC. Le coefficient de diffusion du carbone est plus faible dans la couche de TaC que dans la couche de  $Ta_2C$  [13, 14] à 1600°C. La couche de TaC constitue donc une barrière de diffusion pour le carbone, freinant ainsi la croissance de la couche de  $Ta_2C$ .

La valeur de flux de carbone semble contrôler le mode de croissance des couches de carbures de tantale. En effet, la croissance colonnaire et orientée des grains de TaC et de  $Ta_2C$  (zones 2 et 3) est beaucoup moins visible dans la zone 4. Cette zone est celle qui subit le plus fort flux de carbone. En effet, la carte d'orientations cristallographiques de la zone 4 (Figure 42 b) montre une grande diversité dans les orientations cristallographiques de la couche de  $Ta_2C$ , ce qui est confirmée par les figures de pôles du Ta et du  $Ta_2C$ . Les relations cristallographiques entre TaC et  $Ta_2C$  sont toutefois conservées. Il semble donc y avoir un flux "limite" de carbone au delà duquel la croissance colonnaire des grains de carbures est altérée, voire supprimée.

## **B. Microstructures vue de dessus**

Les microstructures de surface, en vue de dessus, varient également en fonction du flux de carbone. En ce qui concerne la microstructure en vue de dessus de la zone 2 (Figure 30 b), la surface est composée d'aiguilles et d'îlots de TaC. La nature de la phase de surface a été identifiée par les analyses EBSD. L'influence de la vitesse d'apport en carbone sur la

morphologie de la microstructure de surface été abordée dans la littérature. Xiong *et al.* ont publié une étude sur la croissance épitaxiale de TaC sur graphite par dépôt CVD [15]. Ces auteurs montrent que la vitesse de dépôt du TaC influe beaucoup sur la morphologie de la couche de carbure, allant d'une structure colonnaire et pyramidale pour une faible vitesse de dépôt jusqu'à une structure en chou-fleur pour une vitesse de dépôt plus importante. Dans notre étude, le cycle de cémentation était composé de 2 étapes : enrichissement de l'atmosphère en carbone (avec un mélange hydrogène + carbone solide) puis dilution de l'atmosphère carbonée par mise sous vide primaire. L'apport en carbone sur le tantale a donc diminué au cours de la mise sous vide, au cours du cycle de cémentation. La présence de deux structures différentes (ilots et aiguilles) composées de TaC dans la même zone peut donc s'expliquer par une variation du flux de carbone au cours de la cémentation.

La notion de flux limite abordée dans le paragraphe précédent est beaucoup plus évidente en comparant les vues de dessus des zones 2 et 3 (Figure 30 b), Figure 36 b)) et de la zone 4 (Figure 40 b). En effet, la texture marquée des zones 2 et 3 est remplacée par une microstructure d'aspect équiaxe, en vue de dessus.

#### IV. Conclusions

La cémentation d'un échantillon de tantale sous différents flux de carbone a permis de mettre en évidence l'influence du flux de carbone sur les microstructures de surface.

La synthèse des résultats EBSD ont permis de tirer plusieurs conclusions. La première conclusion est que, pour une certaine valeur de flux de carbone, les différentes couches de carbures de tantale peuvent croître en épitaxie avec le substrat Ta. Le tantale est lié avec le Ta<sub>2</sub>C par la relation cristallographique suivante :  $\{10\bar{1}\}_{Ta} // \{\bar{1}101\}_{Ta_2C}$  ;  $\langle 10\bar{1} \rangle_{Ta} // \langle \bar{1}\bar{7}17010 \rangle_{Ta_2C}$ . En surface, la couche de TaC est liée à la couche de Ta<sub>2</sub>C par une troisième phase intermédiaire, le Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. La relation entre le TaC et le Ta<sub>2</sub>C, décrite dans la littérature [10, 16], a été vérifiée par l'étude des figures de pôles. Cette relation est la suivante :  $\{111\}_{TaC} // \{0001\}_{Ta_4C_3} // \{0001\}_{Ta_2C}$  ;  $\langle 110 \rangle_{TaC} // \langle 10\bar{1}0 \rangle_{Ta_4C_3} // \langle 10\bar{1}0 \rangle_{Ta_2C}$ . La texture très marquée de la microstructure en zones 2 et 3 est due à ces relations cristallographiques.

La deuxième conclusion est qu'au delà d'un flux de carbone limite, la croissance colonnaire et texturée des couches de carbures est enrayée. En dessous de la valeur limite de flux en carbone, la croissance des couches de carbures est colonnaire et très texturée à cause des fortes relations cristallographiques entre les différentes phases. Le dépassement de la valeur

limite de flux de carbone a un fort impact sur la morphologie de la couche de TaC. Les grains sont beaucoup plus équiaxes et la formation de microstructures orientées en surface a été interrompue. Les relations cristallographiques entre TaC et de Ta<sub>2</sub>C sont tout de même conservées, ce qui est moins évident entre le Ta et le Ta<sub>2</sub>C. La valeur du flux de carbone limite n'a pas été obtenue. La détermination de cette valeur nécessite des calculs de flux difficilement réalisables de façon analytique.

Il est intéressant de noter que les structures de surface en épitaxie avec le substrat sont habituellement obtenues par CVD [15], PVD [17] ou PLD [18]. Il est donc possible d'obtenir des carbures de tantale en épitaxie avec le substrat, par cémentation basse pression, et à l'aide d'un dispositif limitant le flux de carbone entrant dans le tantale.

## V. Références bibliographiques

- [1] M. Rocher, *Carburation d'un métal réfractaire et de ses alliages, Mécanismes et Modélisation*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, Thèse N°274TD (2002).
- [2] A. I. Gusev, A. S. Kurlov, V. N. Lipatnikov, *Atomic and vacancy ordering in carbide Zeta Ta<sub>4</sub>C<sub>3-X</sub> (0.28 < x < 0.4) and phase equilibria in the Ta-C system*, Journal of Solid State Chemistry, **180**, pp. 3234-3246 (2007).
- [3] M. M. Nowell et Stuart I. Wright, *Orientation effects on indexing of electron backscatter diffraction patterns*, Ultramicroscopy, **103**, pp. 41 - 58 (2005).
- [4] P. Vonlanthen et B. Grobety, *CSL grain boundary distribution in alumina and zirconia ceramics*, Ceramics International, **34**, pp. 1459 - 1472 (2008).
- [5] V. G. Zubkov, L. B. Dubrovskaya, P. V. Gel'd, V. A. Tskhai et Y. A. Dorofeev, *Neutron-diffraction study of the ordering of non stoichiometric cubic carbides of fifth-group transition metals*, Doklady Akademii Nauk SSSR, **184**, pp. 874 - 876 (1968).
- [6] V. N. Lipatnikov et A. I. Gusev, *Atomic Vacancy Ordering in the carbide phase Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>*, Physics of the Solid State, **48**, pp. 1634 - 1645 (2006).
- [7] K. Yvon et E. Parthé, *On the crystal chemistry of the close-packed transition-metal carbides. I. The crystal structure of the zeta-V, Nb and Ta carbides*, Acta Crystallographica B, **26**, pp. 149 - 153 (1970).
- [8] U. Dahmen, *Microstructures and phase transformations in interstitial alloys of tantalum*,

- Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL Paper LBL-8661 (1979).
- [9] D. J. Rowcliffe, *Structure of non-stoichiometric TaC*, Materials Science And Engineering A, **18**, pp. 231 - 238 (1975).
- [10] R. A. Morris, B. Wang, L. E. Matson et G. B. Thompson, *Microstructural formations and phase transformation pathways in hot isostatically pressed tantalum carbides*, Acta Materialia, **60**, pp. 139 - 148 (2012).
- [11] E. K. Storms, *The refractory Carbides*, Academic Press, 1967, New York and London, pp. 82 - 93 (1967).
- [12] F. H. Ellinger, *The tantalum - carbon system*, Transactions of the American Society for Metals, **31**, pp. 89 - 104 (1943).
- [13] W. F. Brizes, *Diffusion of carbon in the carbides of tantalum*, Journal of Nuclear Materials, **26**, pp. 227 - 231 (1968).
- [14] R. Resnick, R. Steinitz et L. Seigle, *Determination of diffusivity of carbon in tantalum and columbium carbides by layer-growth measurement*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **233**, pp. 1915 - 1918 (1965).
- [15] X. Xiong, Z. Chen, B. Huang, G. Li, F. Zheng, P. Xiao et H. Zhang, *Surface morphology and preferential orientation growth of TaC crystals formed by chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, **517**, pp. 3235 - 3239 (2009).
- [16] D. J. Rowcliffe et W. J. Warren, *Structure and Properties of Tantalum Carbide Crystals*, Journal of materials science, **5**, pp. 345 - 350 (1970).
- [17] T. Naiki, M. Ninomiya et M. Ihara, *Epitaxial Growth of Tantalum Carbide*, Japanese Journal of Applied Physics, **11**, pp. 1106 - 1112 (1972).
- [18] R. D. Vispute, S. Hullavarad, A. Luykx, D. Young, S. Dhar, and T. Venkatesan, *Epitaxy and recrystallization kinetics of TaC thin films on SiC for high temperature processing of semiconductor devices*, Applied Physics Letters, **90**, pp. 24917-1 - 24917-3 (2007).

## Chapitre 4

### Etude de la cémentation du tantale

Un des objectifs principaux de cette thèse est la compréhension des mécanismes de cémentation du tantale. Les premiers instants de formation des couches de carbures ont été étudiés dans le chapitre 3.

Ce chapitre débute par la caractérisation des phases générées lors de la cémentation du tantale. Les cinétiques de croissance des couches de carbures de tantale ont été étudiées dans le domaine de température 1400°C - 1600°C. La cinétique de croissance de la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C apparaissant au cours de la cémentation a également été examinée.

Une réflexion a été menée sur l'importance des flux de carbone sur la croissance des couches de carbures. Celle-ci a été réalisée à l'aide d'une synthèse de données bibliographiques.

## I. Caractérisation des phases de cémentation

La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation des phases obtenues par cémentation basse pression du tantale. La nature des phases de surface a été déterminée par micrographies optiques, analyses DRX et EBSD. Ces résultats sont comparés avec les phases obtenues par d'autres méthodes de cémentation, décrites dans la littérature.

### A. Observations visuelles des échantillons

Lors d'une première phase d'approche, la caractérisation des phases présentes en surface est faite par une appréciation visuelle de la couleur des échantillons (Figure 45).

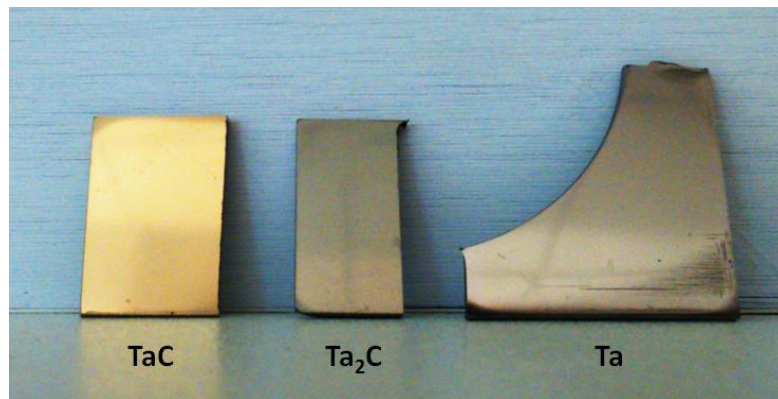


Figure 45 : Echantillons de tantale avec en surface (de gauche à droite) : du TaC, du Ta<sub>2</sub>C et du Ta

Le TaC stœchiométrique est d'une couleur or très caractéristique, couramment décrite dans la littérature [1 - 3]. Les échantillons avec Ta<sub>2</sub>C en surface sont d'une couleur argentée avec une légère composante jaunâtre. Le Ta est de couleur argentée et bleuâtre. Cette différence subtile de couleur entre le Ta et le Ta<sub>2</sub>C n'est pas relevée dans la littérature.

### B. Identification des phases de cémentation

Les échantillons de tantale ont été cémentés de 1400 à 1600°C. Ceux-ci ont été découpés perpendiculairement à la surface. Les coupes transversales des faces "enceinte" ont été observées par micrographie optique. Pour tous les essais de cémentation, les micrographies optiques, avec finition à la silice colloïdale (Figure 46) ont révélé l'apparition de deux phases supplémentaires présentes à la surface des échantillons, sous forme des couches. La littérature



[3 - 7] indique que ces couches pourraient être constituées de TaC en surface et de Ta<sub>2</sub>C pour la couche sous-jacente.

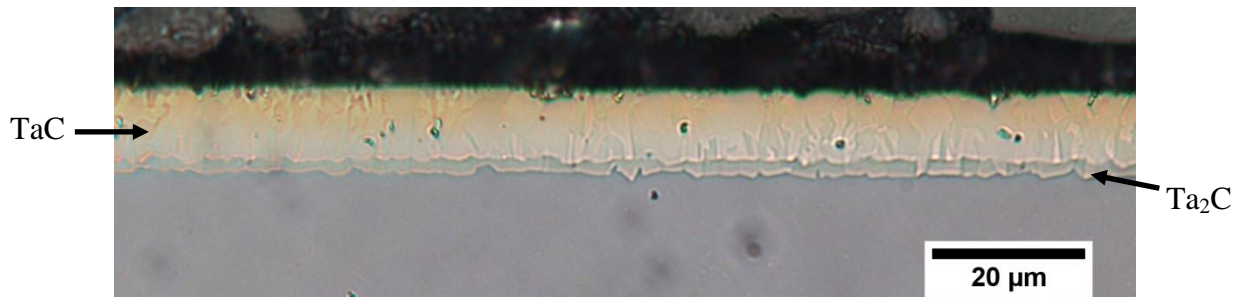


Figure 46 : Micrographie de la surface d'un échantillon cémenté 4 h à 1600°C

Les épaisseurs de couches de carbures sont uniformes sur quasiment toute la surface des échantillons. Les couches de carbures sont massives et exemptes de porosité. Les quelques défauts visibles sont dus au polissage. Il a été constaté un épaississement des couches de carbures sur les arêtes des échantillons. Cet effet de bord est limité à quelques dizaines de microns.

La Figure 47 montre un diffractogramme réalisé sur un échantillon cémenté 4 h à 1600°C. Celui-ci ne montre que du TaC (fiche JCPDS 35-0801) en surface. Toutes les analyses DRX menées sur les échantillons cémentés (de 1400°C à 1600°C) montrent du TaC en surface. Les analyses DRX confirment donc la nature de la première couche de surface, qui est constituée de TaC.

Dans l'échantillon analysé en Figure 47, la couche de TaC de surface mesure  $9,1 \pm 0,6$  µm. Rocher [7] affirme que la profondeur de pénétration des rayons X varie de 0,4 à 1,6 µm dans le TaC (pour un angle d'incidence compris entre 15° et 65°). La faible profondeur de pénétration des rayons X explique que l'on ne détecte que du TaC.

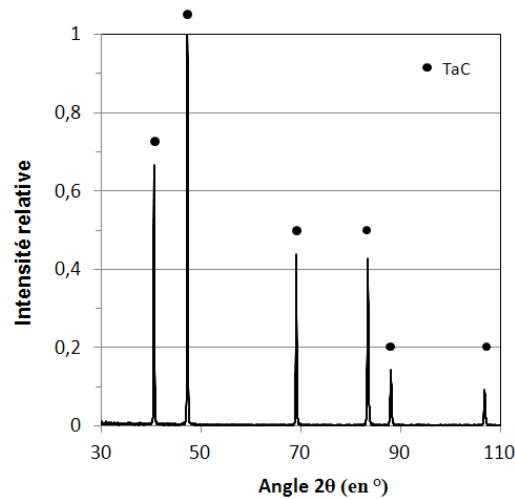


Figure 47 : Diffractogramme d'un échantillon de Ta cémenté 4 h à 1600°C

Les essais de cémentation du tantale ont été réalisés dans le but d'obtenir des épaisseurs de couches de carbures analysables par micrographie optique, l'épaisseur minimale analysable étant d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ . Les couches obtenues ont été trop épaisses pour être analysables à la fois par DRX et par micrographie optique. Seule la couche de TaC a été identifiée formellement par analyse DRX.

### C. Etude cristallographique des couches de carbures de tantale

Une analyse EBSD a été réalisée sur un échantillon de tantale cémenté 4 h à 1600°C. Cette analyse permet, entre autres, d'identifier la nature des phases analysées sur des échantillons vue en coupe. Cette analyse permet également de déterminer l'orientation cristallographique des différentes phases.

#### 1. Nature des phases et taille de grains

La Figure 48 montre que deux couches de carbures de tantale ont été indexées à la surface du tantale, avec le TaC en surface et le Ta<sub>2</sub>C en couche sous-jacente. Cette analyse confirme les résultats des observations micrographiques et des analyses DRX pour la nature de la couche de TaC et a permis d'identifier la couche de Ta<sub>2</sub>C.

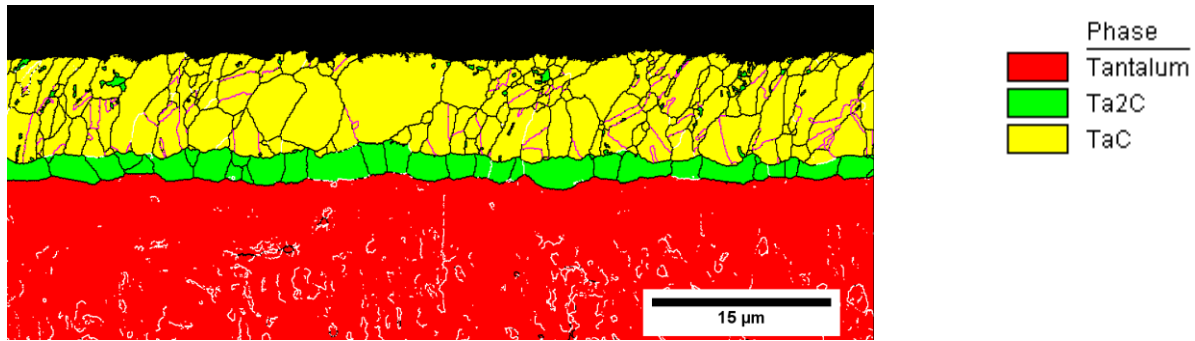


Figure 48 : Image composite présentant les phases indexées (en couleur), en proche surface d'un échantillon de tantale cémenté 4 h à 1600°C, Joints de grains noirs : désorientation > 15°, joints de grains blancs : désorientation comprise en 5° et 15°, Joints violets : Joints de macles selon <111>, désorientation : 60°

Les joints de grains visibles dans la Figure 48 montrent que la couche de TaC présente beaucoup de joints de macles. Ces macles sont orientées selon les plans <111> avec une désorientation de 60°. Ces relations d'orientations sont identiques à celles relevées dans l'étude de la croissance des couches de carbures sous faible flux (chapitre 3).

La couche de TaC est majoritairement constituée de plusieurs épaisseurs de grains. La structure des grains de TaC est intermédiaire entre des grains colonnaires et équiaxes. Les grains de Ta<sub>2</sub>C sont de forme colonnaire. Cette couche de carbure n'est constituée que d'une épaisseur de grains. Les tailles de grains de ces couches ont été relevées et sont présentées dans la Figure 49.

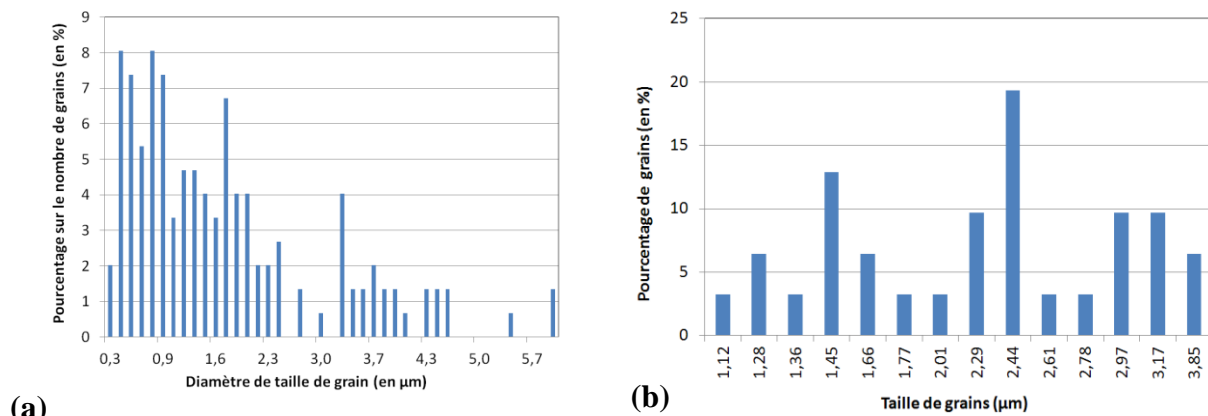


Figure 49 : Distribution de taille de grains dans la couche de TaC (a) et dans la couche de Ta<sub>2</sub>C (b)

La distribution de taille de grains de TaC est illustrée dans la Figure 49 a). 82 % des grains présents de la couche de TaC présentent un diamètre compris entre 0 et 3 µm. La distribution de taille de grains de la couche de Ta<sub>2</sub>C a été relevée dans la Figure 49 b). La taille des grains

de  $\text{Ta}_2\text{C}$  est comprise entre 1 et 4  $\mu\text{m}$ , avec un diamètre de grains moyen égal à  $2,3 \mu\text{m} \pm 0,7 \mu\text{m}$ .

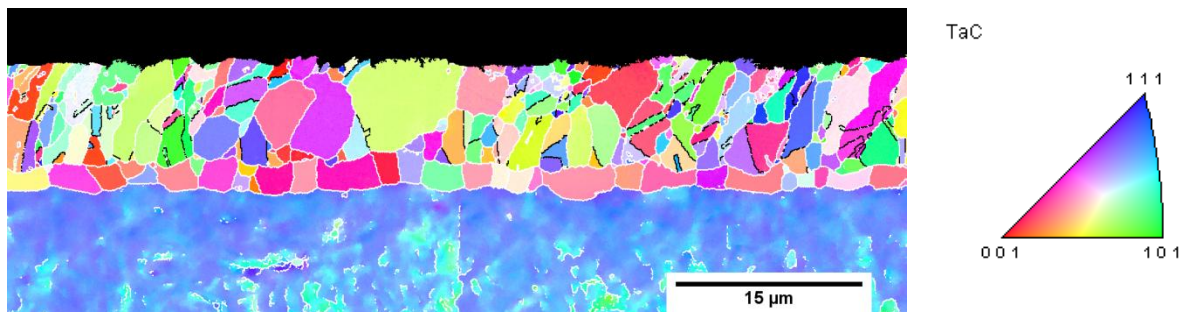
La nette différence de distribution de taille de grain entre la couche de TaC et de  $\text{Ta}_2\text{C}$  peut être due au mode de croissance de ces deux couches. Selon Rocher [7], la couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$  est soumise à deux phénomènes pendant un cycle de cémentation. Celle-ci subit un flux de carbone arrivant de la couche de TaC, qui provoque sa croissance coté tantale. En même temps, cette couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$  est convertie progressivement en TaC par enrichissement en carbone. Le constant renouvellement de la couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$  fait que sa microstructure se limite à une couche de grains. En revanche, la couche de TaC étant plutôt statique, sa microstructure est plus proche d'une microstructure à l'équilibre.

La couche de TaC restant en surface, celle-ci d'un temps de séjour statique beaucoup plus long que la couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$ , qui elle migre vers le tantale.

En conséquence, la couche de TaC tend beaucoup plus vers une structure d'équilibre que le  $\text{Ta}_2\text{C}$  qui est constamment en mouvement.

## 2. Analyse globale des orientations cristallographiques

La carte d'orientations cristallographiques (Figure 50) montre que les grains de TaC ne présentent pas d'orientation préférentielle. L'orientation du réseau cristallin à l'intérieur des grains est homogène. La Figure 50 confirme que plusieurs grains de TaC sont maclés. Les grains de  $\text{Ta}_2\text{C}$  ne présentent pas de défauts cristallins, tels que le maillage. Aucune orientation préférentielle n'a été détectée dans la couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$ .



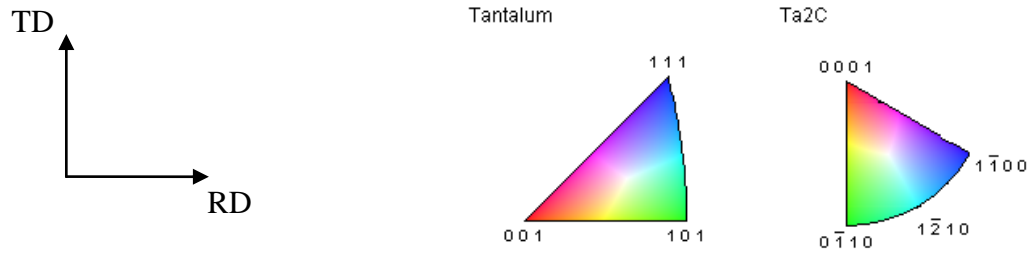


Figure 50 : Carte IPF (Inverse Pole Figure), de la surface d'un échantillon de tantale cémenté 4h à 1600°C, Joints de grains blancs : Désorientation > 5°, Joints de grains noirs : Joints de macles : 60° selon {111}

L'écrouissage des couches de carbures de tantale est analysé à partir d'une cartographie du GOS (Grain Orientation Spread), en Figure 51. Les valeurs de désorientation sont faibles et ne dépassent pas 9°. La désorientation des couches de carbures est comprise entre 0 et 5° et est inférieure à celle du grain de tantale sous-jacent. Les couches de carbures étant formées à température de cémentation, le refroidissement n'a pas d'écrouissage notable des couches de carbures.

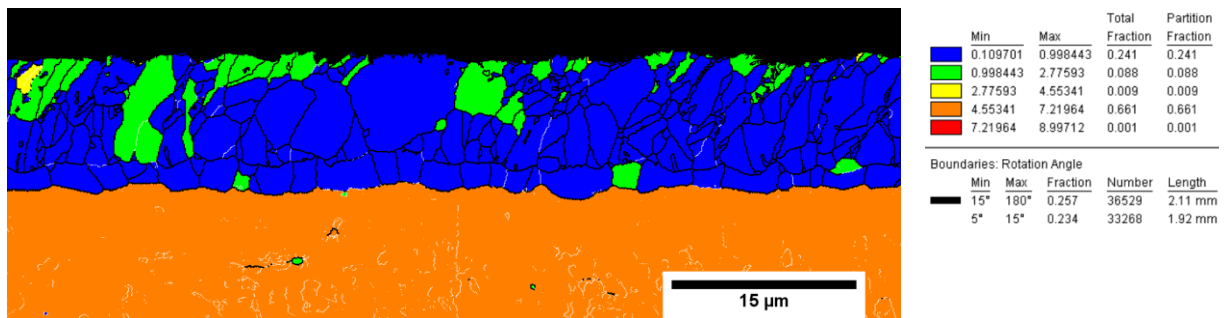


Figure 51 : Image composite présentant le Grain Orientation Spread (en couleur), en proche surface d'un échantillon de tantale cémenté 4 h à 1600°C, Joints de grains noirs : désorientation > 15°, joints de grains blancs : désorientation comprise en 5° et 15°

### 3. Analyse par figure de pôles des relations cristallographiques

S'il existe des relations cristallographiques entre les différentes phases analysées, celles-ci ne sont pas remarquables avec la carte IPF (Figure 50). Des figures de pôles ont été réalisées dans le Ta, le Ta<sub>2</sub>C et le TaC afin de vérifier si les relations d'orientations créées sous faible flux de carbone (voir chapitre 3) sont également présentes sous cémentation basse pression d'éthylène.

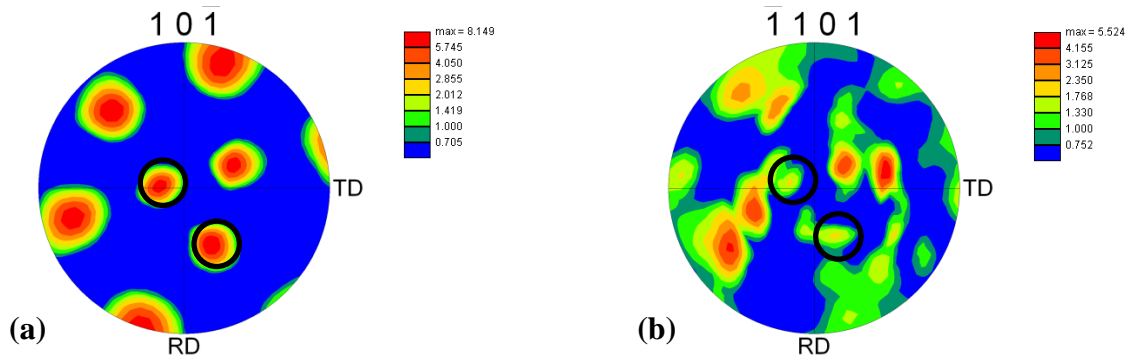


Figure 52 : Figures de pôles réalisées à la surface d'un échantillon de tantale cémenté 4 h à 1600°C, Ta selon  $\{10\bar{1}\}$ , Ta<sub>2</sub>C selon  $\{\bar{1}101\}$ , Comparaison entre le grain de Ta (a) et la couche de Ta<sub>2</sub>C (b)

La Figure 52 a) représente la figure de pôle du Ta selon  $\{10\bar{1}\}/\langle 10\bar{1} \rangle$  dans laquelle six pôles bien définis sont visibles. Comme la zone analysée par EBSD ne contient qu'un seul grain de Ta, la figure de pôle est caractéristique d'un monocristal cubique. Ces six pôles sont représentatifs des plans équivalents de la famille de plans  $\{10\bar{1}\}$ . La figure de pôle du  $\{\bar{1}101\}_{\text{Ta}_2\text{C}}/\langle \bar{1}717010 \rangle$  (Figure 52 b) présente une structure polycristalline. En effet, la famille de plans  $\{\bar{1}101\}$  ne contient que 3 plans équivalents. Une couche monocristalline ou avec une forte orientation préférentielle ne présenteraient que 3 pôles. La comparaison des figures de pôles du Ta (Figure 52 a) et du Ta<sub>2</sub>C (Figure 52 b) montre que seulement 2 pôles coïncident. Les pôles coïncidents du Ta<sub>2</sub>C ne sont pas les pôles de plus forte intensité. S'il existe une relation cristallographique entre le Ta et le Ta<sub>2</sub>C, celle est très faiblement marquée pour un échantillon ayant subi une cémentation basse pression.

La relation cristallographique suivante a été relevée lors de l'étude des premiers instants de formation des couches de carbures, sous faible flux :  $\{111\}_{\text{TaC}} // \{0001\}_{\text{Ta}_2\text{C}}$ ,  $\langle 111 \rangle_{\text{TaC}} // \langle 0001 \rangle_{\text{Ta}_2\text{C}}$ . Ces possibles relations cristallographiques entre Ta<sub>2</sub>C et TaC ont été étudiées à l'aide des figures de pôles. La figure de pôle du TaC selon  $\{111\}/\langle 111 \rangle$  (Figure 53 a) révèle au moins neuf pôles repartis sur la surface de la projection stéréographique. Une analyse de ces pôles montre qu'au moins 3 orientations cristallographiques différentes sont représentées sur la figure, la famille de plans  $\{111\}$  contenant 4 plans équivalents.

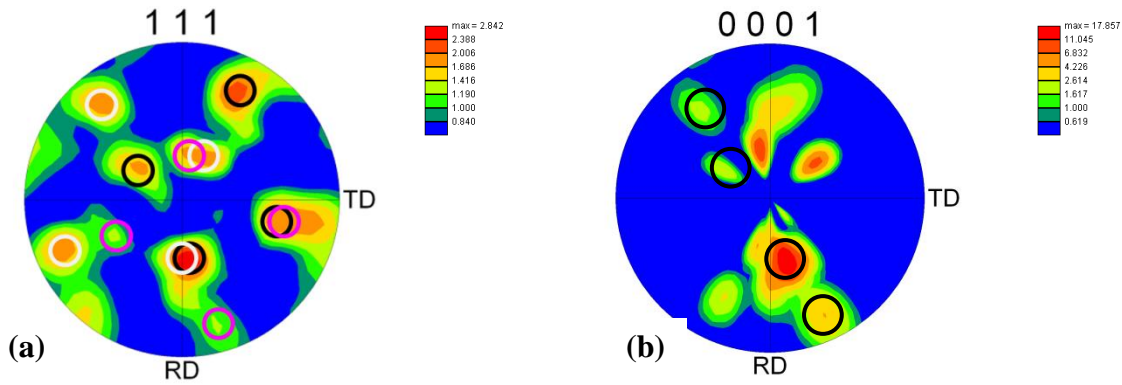


Figure 53 : Figures de pôles réalisées à la surface d'un échantillon de tantale cémenté 4 h à 1600°C, (a) TaC selon {111} avec cercles groupant les plans équivalents, (b) Ta<sub>2</sub>C selon {0001}, Cercles noirs : pôles coïncidents avec les pôles {111}<sub>TaC</sub>.

La figure de pôle du Ta<sub>2</sub>C selon {0001}/<0001> (Figure 53 b) met en évidence série de pôles alignés selon l'axe RD (Rolling Direction). Cet axe est parallèle à la surface.

La comparaison des figures de pôles (Figures 53 a) et b) permet de constater que 4 pôles du Ta<sub>2</sub>C coïncident avec les pôles {111}<sub>TaC</sub>. Cela montre qu'une partie des grains de la couche de TaC est en épitaxie avec des grains de Ta<sub>2</sub>C, selon la relation suivante : {111}<sub>TaC</sub> // {0001}<sub>Ta<sub>2</sub>C</sub>, <111><sub>TaC</sub> // <0001><sub>Ta<sub>2</sub>C</sub>

Les grains de TaC orientés avec le Ta<sub>2</sub>C ont pu se former lors de la formation de la couche de TaC. Durant la croissance de la couche de TaC, une partie des grains colonnaires formés initialement a pu recristalliser avec une orientation indépendante de la couche de Ta<sub>2</sub>C. Cela expliquerait le mélange de grains colonnaires et équiaxes présents dans la couche.

#### D. Caractérisation de la couche de TaC

Les micrographiques optiques montrent une variation de la coloration de la couche de TaC (Figure 46). Celle-ci est de couleur orange en surface. Celle-ci vire progressivement au blanc plus en profondeur. Ce changement de couleur peut être dû à une variation de la concentration en carbone dans la couche de TaC. En effet, Storms [1] et Santoro [2] affirment que la couleur du TaC vire du jaune-marron pour un TaC sous stœchiométrique vers une couleur or pour le TaC stœchiométrique.

Santoro [2] et Rowcliffe [8] montrent que la dureté du TaC varie beaucoup en fonction de la concentration en carbone (voir partie II.C du chapitre I). Afin de vérifier la variation de



concentration en carbone dans la couche de tantale, des essais de microduretés Knoop ont été effectués dans la couche de TaC (Figure 54 a).

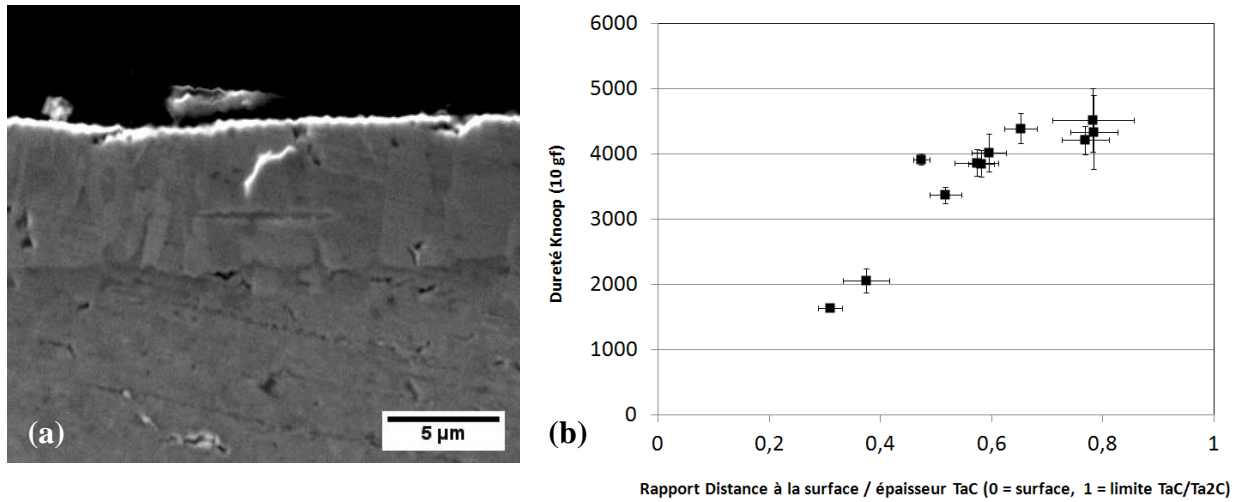


Figure 54 : (a) Micrographie MEB (électrons secondaires, 15 kV) d'une indentation Knoop dans la couche de TaC, (b) Mesures de microduretés Knoop effectuées dans la couche de TaC d'un échantillon cémenté 2 h à 1600°C

La Figure 54 b) représente le relevé des microduretés Knoop réalisé dans la couche de TaC en fonction de leur position dans l'épaisseur de la couche. Ne disposant pas d'étalons de dureté représentatifs des valeurs mesurées, les incertitudes de mesures ont été estimées à partir de l'incertitude de lecture de la longueur d'empreinte. Les indentations sont espacées d'au moins 30 μm. Les mesures mettent en évidence une grande variation de la dureté de la couche. La dureté la plus faible a été mesurée à 1637 HK ± 34 à 31% de l'épaisseur de TaC. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface, la dureté augmente linéairement jusqu'à 4390 HK ± 234 (à 65 % d'épaisseur TaC). La dureté forme ensuite un palier jusqu'à 78 % de l'épaisseur de TaC.

Cette variation peut être due à une variation de la concentration en carbone dans la couche de TaC. Selon Santoro [2], la microdureté (25 g.f) du TaC peut varier de 1125 HK à TaC<sub>0,7</sub>, jusqu'à 3100 HK à TaC<sub>0,83</sub>, puis diminue à 1650 HK pour TaC<sub>0,96</sub>. La concentration en carbone du TaC pourrait donc être proche de la composition stœchiométrique en surface. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface, la concentration en carbone diminue, provoquant l'augmentation de la dureté.



## E. Caractérisation de la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C

### 1. Observations micrographiques

Les micrographies optiques mettent en évidence sous les couches de carbures de tantale des précipités inclus dans la matrice tantale. Une attaque HF/HNO<sub>3</sub> permet de révéler la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C (Figure 55).

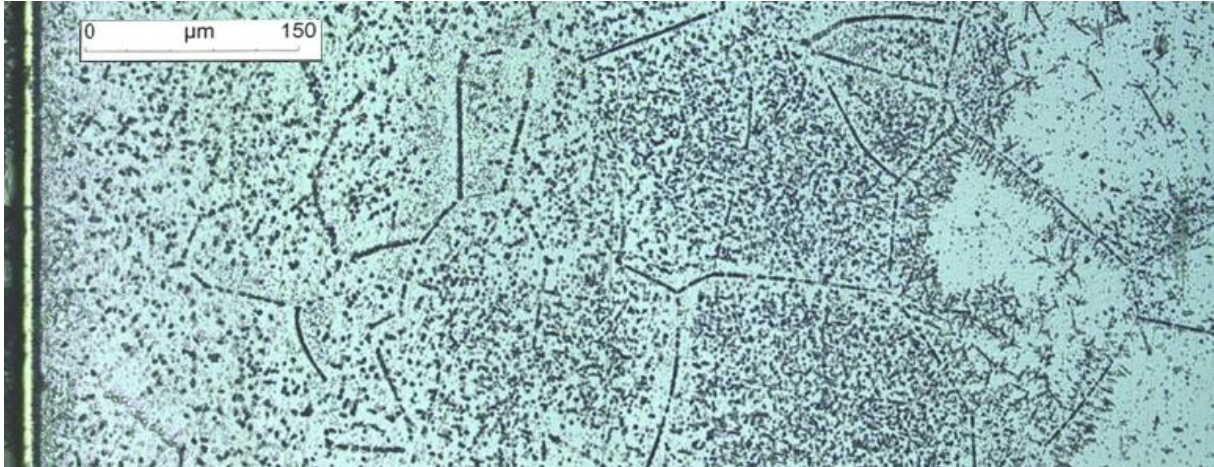


Figure 55 : Micrographie de la surface d'un échantillon cémenté 4 h à 1600°C

La limite entre la couche de précipités et la matrice tantale est bien définie mais irrégulière. L'irrégularité de la couche semble dépendre des joints de grains du tantale. En effet, la couche se prolonge dans la matrice tantale, des précipités apparaissant le long des joints de grains de tantale. Cela peut s'expliquer par un coefficient de diffusion du carbone dans le tantale plus important dans les joints de grains. Cette diffusion du carbone plus rapide dans les joints de grains de tantale a été abordée dans la littérature [3, 9]. Cependant, à notre connaissance, le coefficient de diffusion du carbone dans les joints de grains de tantale n'a pas été quantifié dans la littérature.

### 2. Identification des précipités de Ta<sub>2</sub>C par DRX

La nature des précipités a été identifiée à l'aide d'une analyse DRX. Un échantillon de tantale cémenté (1 h à 1600°C) a été poli parallèlement à la surface, afin de retirer les couches de carbures superficielles (Figure 56 a). L'épaisseur de matière retirée est estimée à 505 +/- 50 µm. Cette valeur a été déterminée à partir de la mesure des dimensions de 3 empreintes Vickers, réalisées avant et après polissage. La Figure 56 (b) montre que la surface de l'échantillon après polissage est bien comprise dans la couche de précipités, ceux-ci

apparaissant dans la micrographie sous la forme de points blancs. Le diffractogramme de la surface (Figure 56 c) révèle deux phases : le substrat Ta (fiche JCPDS 04-0788) et le carbure  $Ta_2C$  (fiche JCPDS 32-1280). Le rapport signal/bruit des pics de  $Ta_2C$  est très faible. Le pourcentage de  $Ta_2C$  présent dans la matrice Ta.

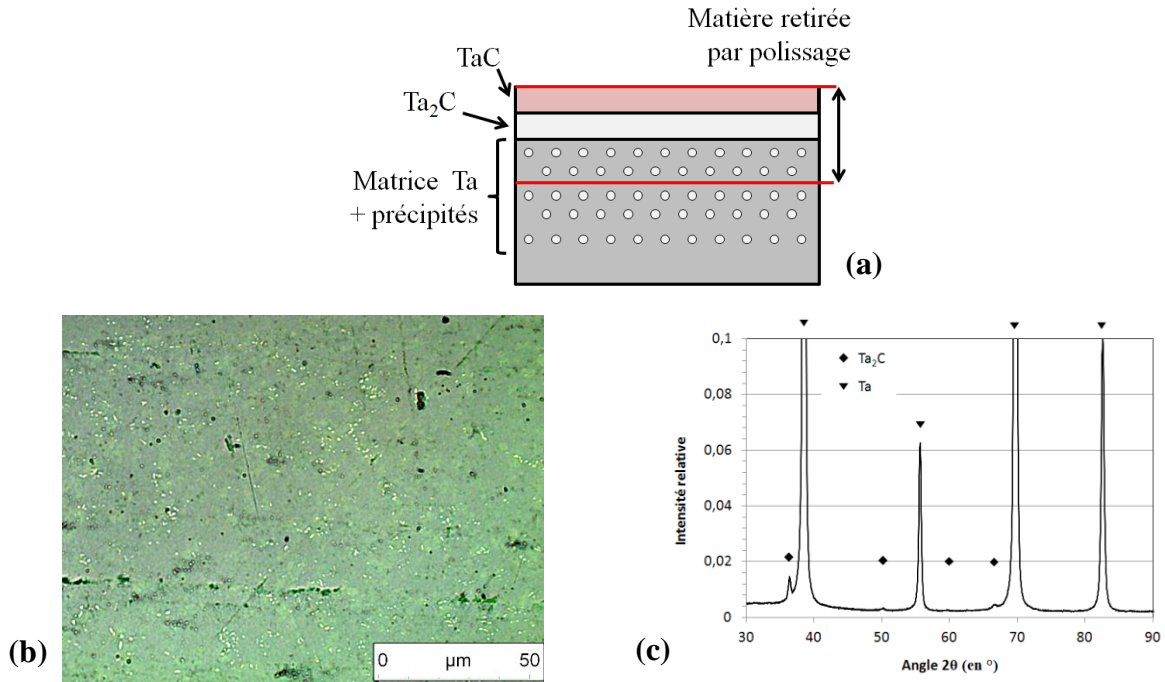


Figure 56 : Procédure d'identification des précipités de  $Ta_2C$  : (a) Retrait par polissage des couches de carbures superficielles, (b) Précipités de  $Ta_2C$  à la surface de l'échantillon poli (finition silice colloïdale), (c) Diffractogramme de la surface, Temps d'acquisition : 15 h

### 3. Formation de la couche de précipités de $Ta_2C$

L'apparition de cette couche de précipités n'a pas pu être observée in situ. Selon la littérature [10, 11], cette couche de précipités apparaîtrait lors du refroidissement du tantale. Au cours du cycle d'enrichissement, du carbone diffuse dans le substrat tantale, après diffusion au travers des couches de carbures. Kirkaldy [12] a montré qu'en cas de diffusion multiphasée, les concentrations aux interfaces sont égales aux valeurs d'équilibre. Donc entre l'interface  $Ta_2C/Ta$  et le cœur du substrat Ta, la concentration en carbone dans le tantale est inférieure ou égale à la limite de solubilité du carbone dans le tantale, à température de cémentation. Lors du cycle de refroidissement, la limite de solubilité du carbone diminue fortement, jusqu'à  $5.10^{-3}$  % mass. à température ambiante [13]. La diminution de limite de solubilité entraîne une

sursaturation du carbone dans le tantale. Après refroidissement complet, il apparaît du fait de cette sursaturation une couche de précipités de  $Ta_2C$ . Dans la couche de précipités, la concentration en carbone est comprise entre les limites de solubilité à température de cémentation et à température ambiante. Sous la couche de précipités, la concentration en carbone est inférieure à la limite de solubilité du carbone à l'ambiante. D'après la littérature [14], une vitesse de trempe supérieure à  $1000^{\circ}C/s$  est nécessaire pour obtenir du tantale sursaturé en carbone. La vitesse de refroidissement maximale relevée lors de l'étude est de  $8^{\circ}C/s$ . Avec une telle différence de vitesse de refroidissement, il est peu probable que du tantale sursaturé en carbone ait été obtenu au cours de nos essais de cémentation.

Cette explication de la formation de précipités de  $Ta_2C$  suppose que ceux-ci apparaissent uniquement pendant la phase de refroidissement et non pendant la phase de cémentation. Cependant, la microstructure n'ayant pu être contrôlée in situ au cours des tests de cémentation, il peut subsister un doute sur l'instant de formation des précipités. Des précipités apparaissent au moment du refroidissement, mais y aurait-il également apparition de précipités au cours du cycle de cémentation ?

L'étude de Dahmen *et al.* montre qu'aucun précipité de  $Ta_2C$  n'apparaît durant la cémentation. En effet, ceux-ci ont réalisé une trempe à  $2500^{\circ}C/s$  d'un échantillon de tantale cémenté à 0,5 % at. en carbone. A la température ambiante, cette concentration en carbone est supérieure à la limite de solubilité du carbone dans le tantale [13]. La sursaturation du tantale en carbone provoquée par la forte diminution de la limite de solubilité devrait faire apparaître des précipités de  $Ta_2C$  après refroidissement. Après examen au MET, l'échantillon de tantale ne présente aucun précipité de  $Ta_2C$ . Cela signifie qu'aucun précipité de  $Ta_2C$  n'est apparu ni pendant le cycle de cémentation et ni pendant le cycle de refroidissement, la trempe rapide ayant figée la microstructure post-cémentation.

#### **4. Répartition des précipités de $Ta_2C$ dans la matrice Ta**

Le nombre de précipités semble hétérogène au sein de la couche de précipités. En effet, ce nombre augmente avec la profondeur. La microstructure semble également avoir une influence sur le nombre de précipités présents. Sur un même échantillon, la densité de précipités peut être différente, selon la taille de grain du tantale. La précipitation de  $Ta_2C$  diminue fortement à proximité d'un joint de grain de tantale, comme illustré sur la Figure 57 (c).

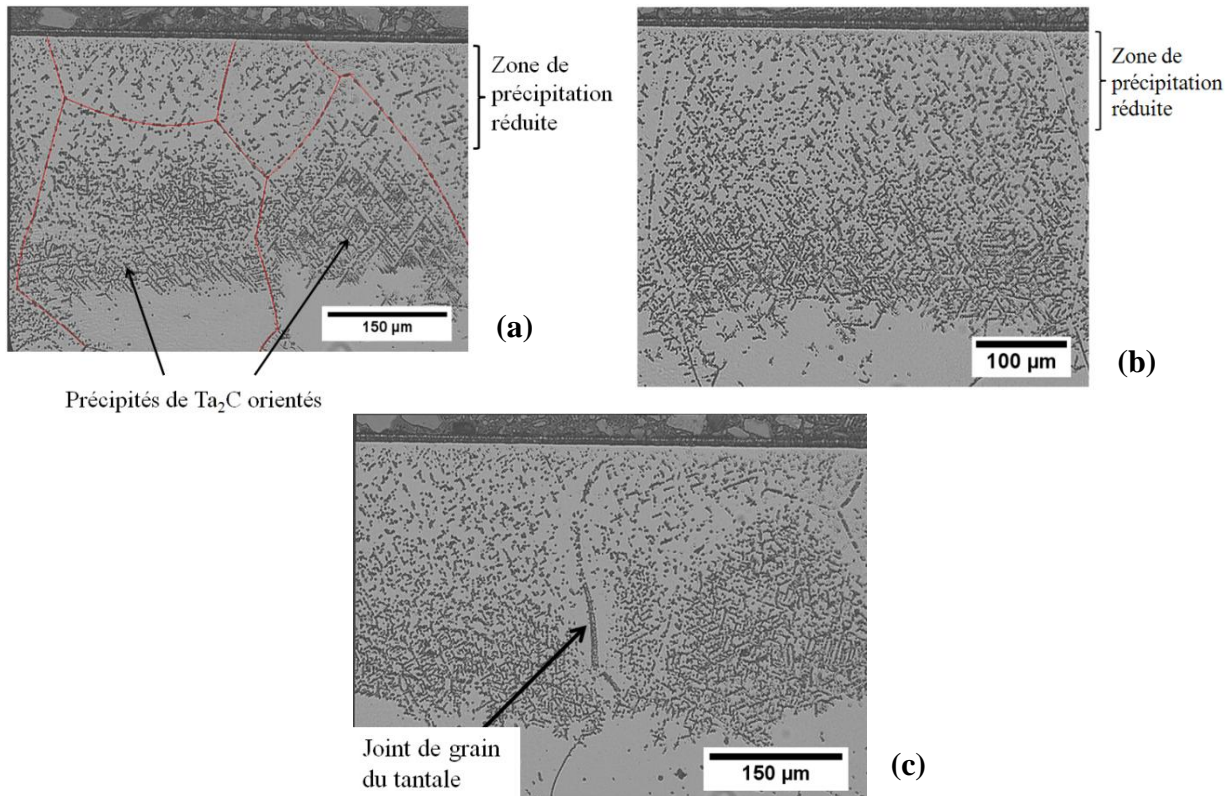


Figure 57 : Couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C d'un échantillon cémenté 1 h à 1600°C, (a) : Grains compris dans l'épaisseur de la couche de Ta<sub>2</sub>C (Joints de grains retracés en rouge), (b) Couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C compris dans un grain, (c) Précipitation réduite autour du joint de grain

Une mesure de la densité de piqûres a été réalisée sur les Figures 57 a) et b), afin de mettre en évidence la relation entre densité de piqûres et taille de grains de tantale. Cette mesure a été réalisée par analyse d'images.

Les images ont été binarisées par seuillage pour mettre en évidence les piqûres. Les coordonnées des pixels noirs constituant les piqures ont été relevées. Un pourcentage linéique de piqûres est ensuite calculé en faisant le rapport du nombre de pixels noirs d'une ligne sur le nombre total de pixels constituant cette ligne. Les lignes de pixels sont parallèles à la surface et font un pixel de largeur. Le calcul permet d'obtenir un pourcentage de piqûres en fonction de la profondeur.

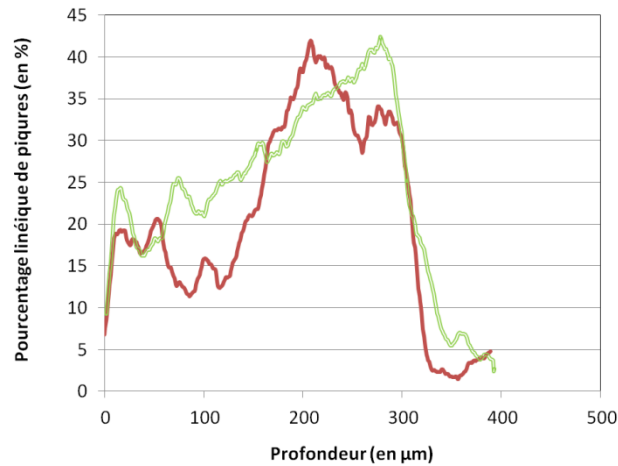


Figure 58 : Mesure de la densité de piqûres, en rouge, trait plein : Figure 57 (a), en vert, trait double : Figure 57(b), lissage des courbes par moyenne mobile

La Figure 58 montre plusieurs tendances :

- une différence notable de pourcentage de piqûres entre 50 et 150  $\mu\text{m}$ ,
- une augmentation du pourcentage de piqûres de 0 à 300  $\mu\text{m}$ ,
- une chute brutale du pourcentage de piqûres entre 300 et 350  $\mu\text{m}$ , marquant la limite entre la couche de précipités et la matrice tantale.

La différence de pourcentage de piqûres entre 50 et 150  $\mu\text{m}$  est due à la différence de taille de grains de tantale dans la couche de précipités de  $\text{Ta}_2\text{C}$ . Plus la taille de grain est faible, plus la densité de joints de grains est importante, diminuant la précipitation du  $\text{Ta}_2\text{C}$ . La densité de précipités est donc dépendante des variations locales de taille de grain du tantale.

L'augmentation progressive du pourcentage de piqûres avec la profondeur peut être due à l'augmentation de la distance avec la surface. En effet, l'interface entre la couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$  et le tantale constitue également un joint de grain. Il est donc possible que celui-ci participe à la diminution de la précipitation du  $\text{Ta}_2\text{C}$ .

Ces phénomènes s'expliquent par le mécanisme de précipitation du  $\text{Ta}_2\text{C}$  proposé par Dahmen [11] et par Westmacott *et al.* [15]. Les lacunes jouent un rôle déterminant dans la germination du  $\text{Ta}_2\text{C}$ . Durant le refroidissement qui suit la cémentation, la solubilité du carbone dans le tantale diminue. Les atomes de carbone sont encore en solution solide dans le tantale. Lorsque la concentration du carbone dans le tantale atteint la limite de solubilité, les atomes interstitiels de carbone diffusent dans le tantale vers les lacunes voisines. Les complexes carbone/lacunes se regroupent et s'alignent selon les plans  $\{310\}$  du tantale pour former des



plaquettes de  $Ta_2C$ . Ces plaquettes seraient semi-cohérentes avec la matrice tantale. Ensuite, les plaquettes grandissent et perdent leurs cohérences par déformation plastique de la matrice. Au cours de la formation des plaquettes, les lacunes disparaissent par effondrement local du réseau de tantale.

Les dislocations et les joints de grains jouant le rôle de puits de lacunes, la précipitation du  $Ta_2C$  est considérablement réduite à proximité de ces défauts cristallins. Ceci explique la grande diminution de la densité de piqûres à proximité de la surface (Figure 58) et l'influence de la taille de grains sur la densité de piqûres.

### 5. Relations cristallographiques entre précipités de $Ta_2C$ et matrice Ta

Une série de micrographies MEB a été réalisée afin d'analyser les structures révélées par l'attaque  $HF/HNO_3$ . La Figure 59 (a) montre que cette attaque a fortement dissous la couche de  $Ta_2C$ , alors que la couche de  $TaC$  a été peu affectée. Les précipités sont représentés par des piqûres d'attaque. L'observation micrographique d'un échantillon attaqué à l' $HF/HNO_3$  permet d'avoir un aperçu du nombre de précipités présents. Cependant l'attaque ne permet pas de faire des mesures quantitatives de proportions de phases  $Ta_2C/Ta$ . Par contre, des mesures comparatives sont possibles entre deux échantillons ayant subis la même procédure d'attaque.

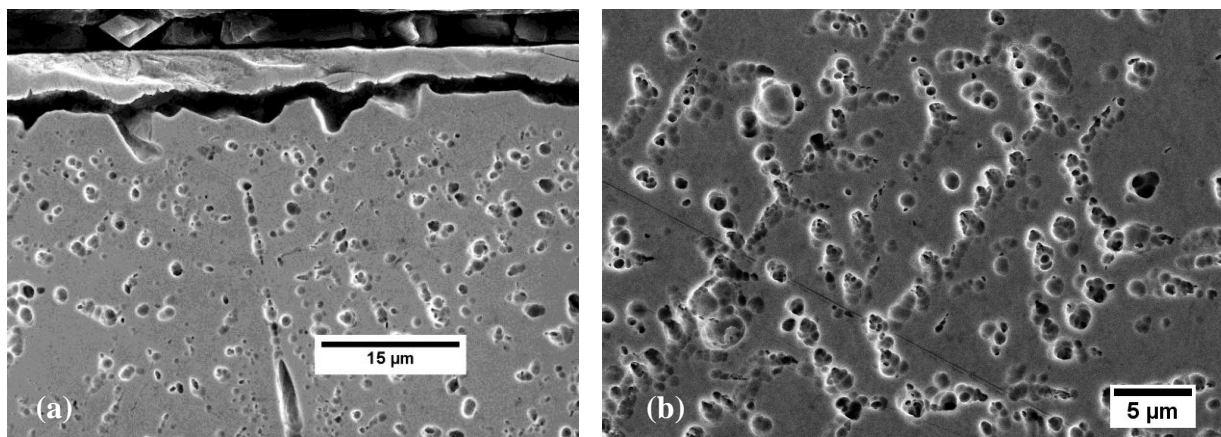


Figure 59 : Micrographies MEB (électrons secondaires, 15 kV) effectuées dans la couche de précipités de  $Ta_2C$  d'un échantillon cémenté 4 h à  $1600^{\circ}C$ , après attaque  $HF/HNO_3$ , (a) Proche des couches de carbures, (b) Proche de la limite entre couche de précipités et matrice tantale

La Figure 59 (b) révèle l'orientation préférentielle des précipités de  $Ta_2C$ , beaucoup plus marquée en profondeur. Dahmen [10] affirme que cette orientation préférentielle provient de relations de cohérence entre précipités de  $Ta_2C$  et la matrice tantale. En effet, aux premiers

stades de germination des précipités de  $Ta_2C$ , ceux-ci sont en cohérence avec la matrice Ta selon la relation suivante :

$$(\bar{1}101) // (\bar{1}0\bar{1}) \text{ et } [11\bar{2}0] // [26, \bar{2}5, 26]$$

Au fur et mesure de leur croissance, les précipités de  $Ta_2C$  perdent la cohérence avec la matrice Ta mais gardent leurs orientations préférentielles.

## **II. Croissance des couches de carbures de tantale et de la couche de précipités de $Ta_2C$**

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur la croissance des couches de carbures de tantale. Ceux-ci peuvent être classés en deux catégories : les paramètres procédés et les paramètres matériaux. L'objet de cette partie de chapitre est de comprendre et de quantifier l'influence des ces paramètres sur la croissance des couches de carbures de tantale.

### **A. Influence du temps et de la température de cémentation**

#### **1. Etudes des couches de carbures de tantale de surface**

La cémentation basse pression par éthylène a été utilisée au cours de cette étude pour enrichir la surface du tantale en carbone. La croissance des couches de carbures a été examinée en faisant varier la durée et la température de cémentation. Les résultats ont ensuite été comparés avec la littérature [4 - 7].

Les températures testées sont comprises entre 1400 et 1600°C. Les durées testées sont comprises entre 1 h et 4 h (temps d'exposition des échantillons à l'éthylène). Les échantillons sont tirés d'une barre de tantale de  $\varnothing$  10 mm ; leur épaisseur est de 2 mm. La rampe de montée en température est de 30°C/min. La cémentation a été réalisée sous un débit d'éthylène de 20 l/h et sous une pression comprise entre 5 et 6 mbar. Après cémentation, les échantillons sont refroidis sous 1 bar d'azote. Cet azote circule dans l'enceinte à l'aide d'une turbine et est refroidi par un échangeur air/eau.

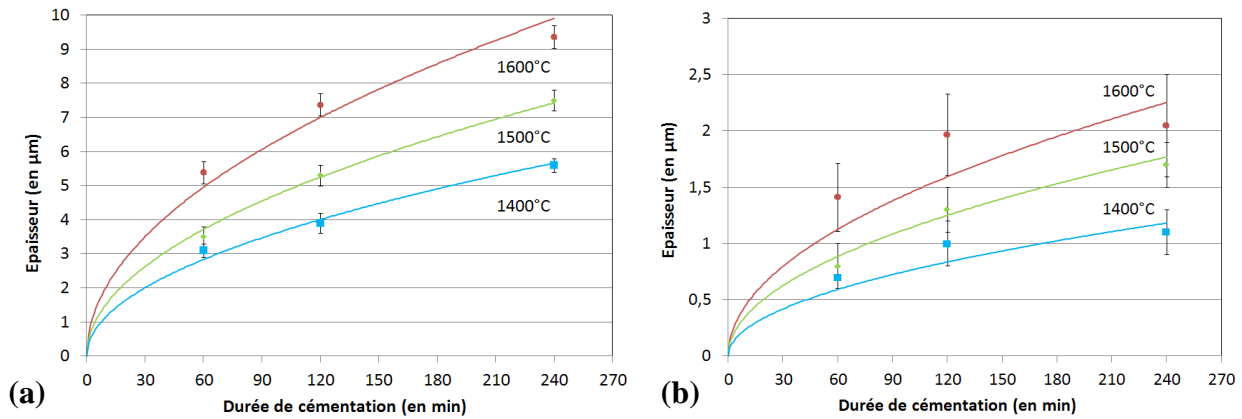


Figure 60 : Mesures de l'épaisseur des couches de TaC et de Ta<sub>2</sub>C, en fonction de la durée de cémentation

Les mesures des épaisseurs de couches de carbures sont présentées en Figure 60. Des courbes ont été ajustées sur ces points de mesures. Ces courbes de croissance du TaC et du Ta<sub>2</sub>C sont paraboliques, quelle que soit la température de cémentation testée. Selon la littérature [4 - 6], la croissance des couches de carbures de tantale peut être modélisée par la formule suivante :

$$W = \sqrt{kt}$$

Où W : Epaisseur de la couche (en µm), k : Coefficient de croissance (en µm<sup>2</sup>/h) et t : Durée de cémentation (en h).

Le coefficient de croissance k est déterminé en ajustant les courbes sur les épaisseurs mesurées (Figure 60). Ce coefficient a été déterminé pour chaque température testée, sur les deux couches de carbures de tantale. Le coefficient de régression est le plus bas pour l'ajustement de la courbe du Ta<sub>2</sub>C à 1600°C. L'irrégularité de cette couche semble augmenter avec la température, ce qui augmente l'incertitude de mesure. Cela pourrait expliquer l'ajustement plus difficile dans ce cas précis.

Les coefficients de croissance relevés sont présentés dans le Tableau 10.

Température (en °C)	Coefficient de croissance k (µm <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )		R <sup>2</sup> TaC	R <sup>2</sup> Ta <sub>2</sub> C
	TaC	Ta <sub>2</sub> C		
1400	8,01	0,38	0,994	0,944
1500	13,79	0,74	0,998	0,993
1600	24,5	1,38	0,988	0,89

Tableau 10 : Relevés des coefficients de croissance pour les couches de TaC et de Ta<sub>2</sub>C



Cette forme parabolique montre qu'un phénomène de diffusion est à l'origine de la croissance des couches de carbures de tantale [6]. Si l'on considère le cas du TaC, deux espèces sont susceptibles de diffuser dans cette phase : le carbone et le tantale. Cependant, la littérature montre que le carbone diffuse beaucoup plus rapidement que le tantale, dans le TaC. En effet, Resnick [16] a montré que le rapport  $D_C/D_{Ta}$  dans le TaC à 2500°C est de 80/1. Le tantale ne participe donc quasiment pas à la croissance des couches de carbures. Brizes [6] l'a également montré en cémentant des fils de tantale. Aucun vide n'est présent au centre des fils de tantale cémentés. Un flux de tantale participant à la croissance des couches de carbures aurait laissé des lacunes et des porosités à l'intérieur des fils, ce qui n'est pas le cas. La croissance du TaC et du Ta<sub>2</sub>C est donc due à la diffusion du carbone au travers de ces phases.

Les coefficients de croissance relevés dans le Tableau 10 sont présentés dans la Figure 61, sur une échelle logarithmique et en fonction de l'inverse de la température de cémentation. La tendance linéaire que suivent ces valeurs montre que les coefficients de croissance évoluent en fonction de la température selon une loi de type Arrhenius.

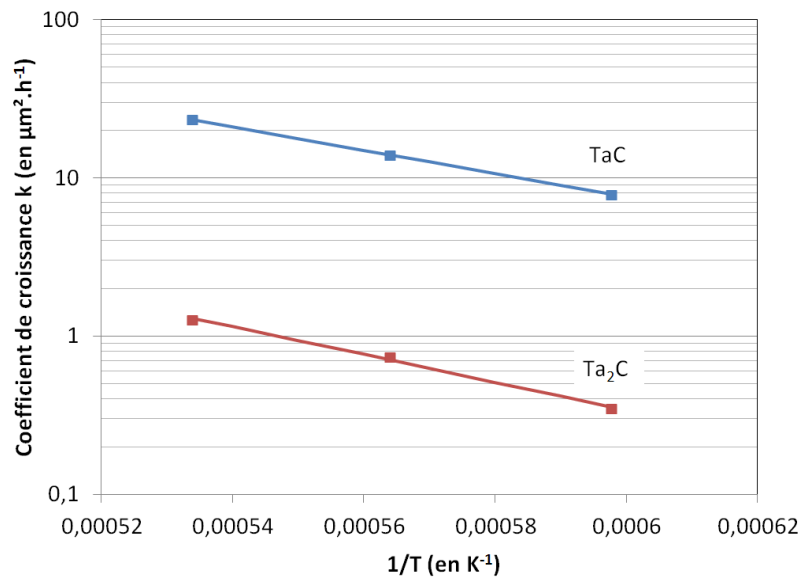


Figure 61 : Coefficients de croissance  $k$  du TaC et du Ta<sub>2</sub>C, en fonction de la température

Cette loi est fonction d'une constante  $k_0$ , d'une énergie d'activation  $E$  et de la température. L'équation (1) décrit cette loi :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1)$$

Avec  $k$  : Coefficient de croissance (en  $\mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ ),  $k_0$  : Constante (en  $\mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ ),  $E$  : Energie d'activation (en  $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  : Constante des gaz parfaits =  $8,314 \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $T$  : Température (en K)

Les droites ajustées sur les points de mesures permettent de déterminer les valeurs de la constante  $k_0$  et de l'énergie d'activation de la loi de croissance des couches de carbures. Les paramètres sont présentés dans le Tableau 11. Les coefficients de régression linéaire très proche ou égale à 1 semblent montrer confirme la tendance linéaire qui caractérise un évolution suivant la loi d'Arrhenius.

	Constante $k_0$ ( $\mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ )	Energie d'activation ( $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ )	$R^2$
TaC	201600	141200	1
Ta <sub>2</sub> C	63250	168100	0,996

Tableau 11 : Paramètres des lois de croissances des couches de TaC et de Ta<sub>2</sub>C

Les coefficients de croissance mesurés ont également été comparés (Figure 62) avec les valeurs relevées dans la littérature [4 - 7, 17]. Ces mesures s'étendent de 1350°C jusqu'à 2745°C. Plusieurs techniques de cémentation sont comparées. Resnick *et al.* [5] et Rocher [7] utilisent la méthode de la cémentation atmosphérique avec un mélange argon + méthane. Brizes [6] a opté pour la cémentation en caisse avec du noir de carbone. Fromm *et al.* [4] ont choisi la cémentation en caisse avec un creuset graphite directement en contact avec le tantale. Krikorian *et al.* [17] ont cémenté leurs échantillons avec un mélange de poudre de graphite sous atmosphère d'hydrogène. Les coefficients de croissance ont été convertis en  $\text{cm}/\sqrt{s}$  afin que toutes les valeurs soient comparables.

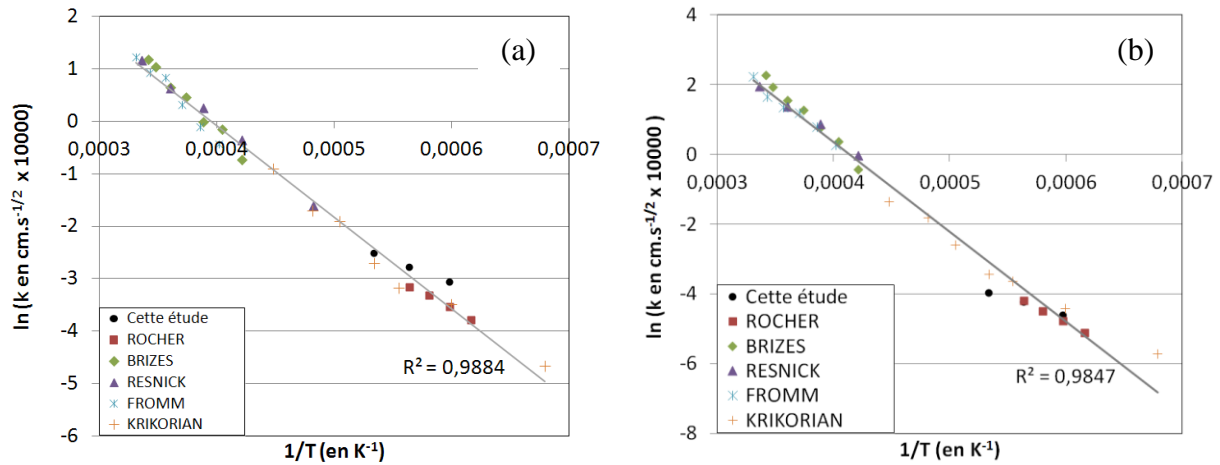


Figure 62 : Comparaison entre les coefficients de croissance  $k_{TaC}$  (a) et  $k_{Ta_2C}$  (b) mesurés et les coefficients relevés dans la littérature [4 - 7, 17]

Les valeurs des coefficients de croissance mesurés sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans la littérature, pour les mêmes températures testées. Pour le TaC (Figure 62 a), une droite peut être ajustée sur l'ensemble des points relevés. Cela montre que de 1350°C à 2745°C, la couche de TaC suit la même loi de croissance. La même déduction peut être réalisée avec les coefficients de croissance du Ta<sub>2</sub>C (Figure 62 b). Cependant, Krikorian *et al.* [17] affirment que deux lois de croissance peuvent s'appliquer pour décrire la croissance de ce carbure. Cela serait dû à la transition ordre/désordre entre la phase  $\alpha$ -Ta<sub>2</sub>C et  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>C. Cette transition de phase se ferait entre 1950°C et 2100°C. Cependant, cette transition de modèle de coefficient de croissance pour le Ta<sub>2</sub>C n'est pas visible sur la Figure 62 b). D'ailleurs, les coefficients de régression linéaire des droites ajustées sont quasiment identiques ( $R^2_{TaC} = 0,9884$  et  $R^2_{Ta_2C} = 0,9847$ ).

A partir des coefficients de croissance de couches de carbures, il est possible de calculer les coefficients de diffusion du carbone au travers des couches de carbures. Il est toutefois nécessaire de respecter certaines conditions, mentionnées par Brizes *et al.* [6, 18]:

- la matrice tantale doit être saturée en carbone, ce qui implique que le flux de carbone dans le tantale soit nul. Cela permet une simplification nécessaire à l'établissement des formules de calcul des coefficients de diffusion,
- les coefficients de diffusion sont supposés indépendants de la concentration en carbone,
- les concentrations en carbone sont supposées varier linéairement au travers des couches,

- les concentrations en carbone aux interfaces et les coefficients de croissance des couches doivent être connus.

L'étude de la croissance de la couche de précipités de  $Ta_2C$  (partie II.A.3) nécessite que la matrice tantale ne soit pas saturée en carbone. Une des hypothèses de calcul des coefficients de diffusion n'est donc pas respectée. Les coefficients de diffusion du carbone dans le TaC et le  $Ta_2C$  n'ont donc pas été calculés.

## 2. Etude des ratios d'épaisseurs de couches de carbures

Les ratios entre les épaisseurs de couches de TaC et de  $Ta_2C$  ont été étudiés en fonction de la température et du temps de cémentation. Pour le calcul des incertitudes des ratios d'épaisseurs, les incertitudes des mesures d'épaisseurs s'ajoutent. Les évolutions des mesures étant toutes comprises dans ces incertitudes, il faut rester prudent sur l'interprétation des résultats.

### a) Influence du temps de cémentation

Les résultats de la Figure 64 mettent en évidence la couche de TaC est entre 3,8 et 5,1 fois plus épaisse que la couche de  $Ta_2C$ . Cette figure montre également que l'augmentation de la durée de cémentation privilégie la croissance de la couche de TaC par rapport au  $Ta_2C$ . Cette variation étant supérieure aux valeurs d'incertitudes, il est difficile d'être plus affirmatif à ce sujet.

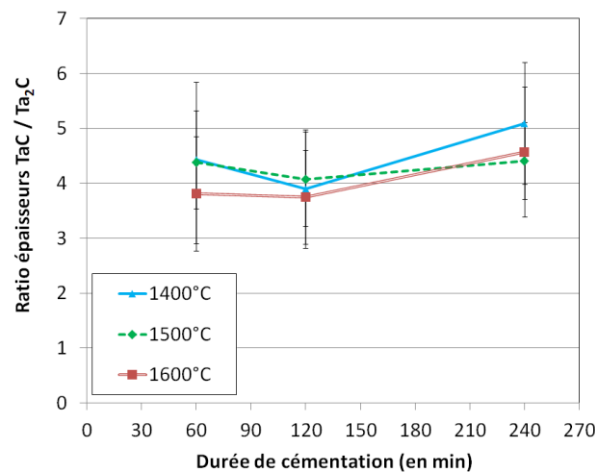


Figure 63 : Evolution du ratio d'épaisseur TaC/Ta<sub>2</sub>C en fonction du temps de traitement

Afin de compléter ces résultats, une revue de la littérature a été réalisée. L'augmentation du ratio d'épaisseur TaC/Ta<sub>2</sub>C avec le temps de cémentation a été observée par Rocher [7]. Cette augmentation serait due à l'ordre d'apparition des couches de carbures de tantale, au début de la cémentation. Le Ta<sub>2</sub>C apparaissant en premier, celui-ci a le temps de croître jusqu'à ce que le TaC apparaisse à son tour, par saturation du Ta<sub>2</sub>C en carbone. Le TaC croît ensuite plus vite que le Ta<sub>2</sub>C, du fait d'un mécanisme de compétition. Lors du cycle de cémentation, la couche de Ta<sub>2</sub>C est progressivement convertie en TaC.

b) Influence de la température de cémentation

La température de cémentation semble avoir une influence sur le ratio d'épaisseur de couches. Pour les trois durées de cémentation (Figure 64), le ratio d'épaisseur TaC / Ta<sub>2</sub>C diminue avec la température. Cela signifierait que l'augmentation de la température a permis d'accélérer la croissance de la couche de Ta<sub>2</sub>C au détriment de la couche de TaC.

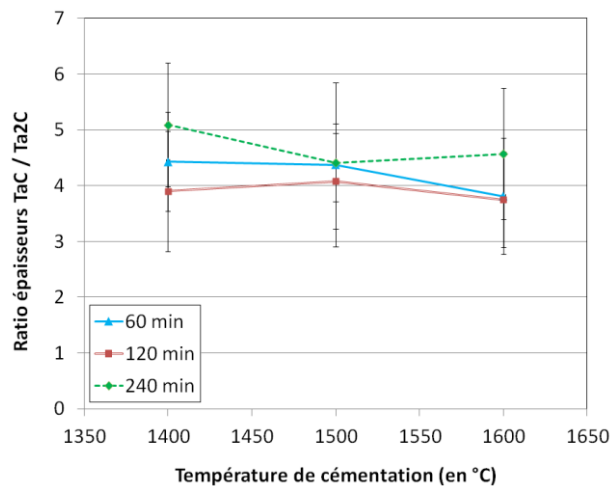


Figure 64 : Evolution du ratio d'épaisseur TaC/Ta<sub>2</sub>C en fonction du temps de traitement

Ces résultats ont été complétés par un relevé des coefficients de croissance des couches de carbures, variant en fonction de la température. La Figure 65 (a) montre une synthèse des coefficients de croissance relevés dans la littérature du TaC et du Ta<sub>2</sub>C, entre 1200°C et 2745°C [4 – 7, 17]. L'intersection des droites ajustées sur les valeurs relevées marque une température de transition vers 1890°C. En dessous de cette température, les coefficients de croissance du TaC sont plus élevés que ceux du Ta<sub>2</sub>C. Au-dessus de 1890°C, cette tendance s'inverse, la croissance de la couche de Ta<sub>2</sub>C est plus rapide que celle du TaC.

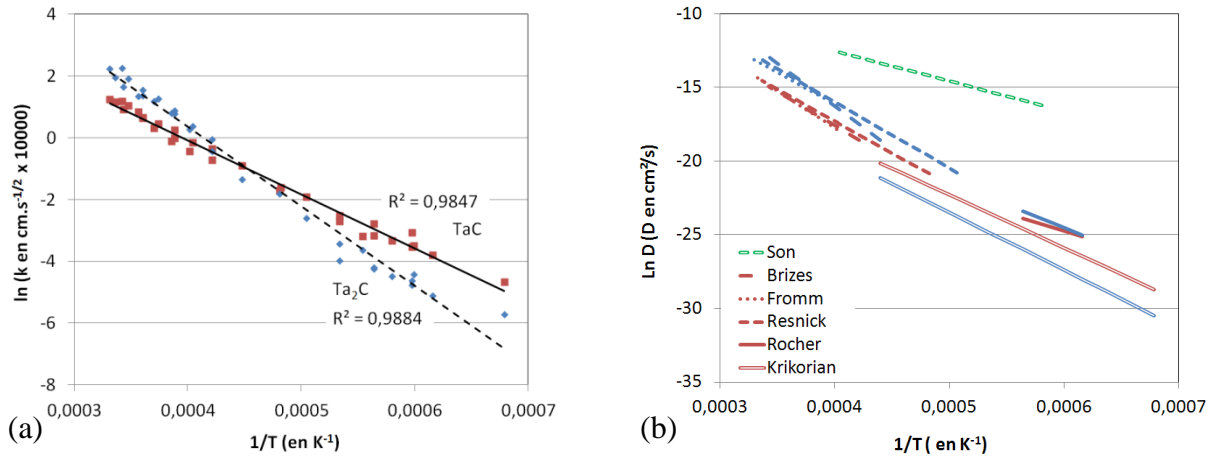


Figure 65 : Synthèse des données bibliographiques sur les coefficients de croissance de couches (a) et sur les coefficients de diffusion du carbone (b) dans le TaC (rouge), le Ta<sub>2</sub>C (bleu) et le Ta (vert) [4 - 7, 17, 19]

Pour expliquer ces tendances, il faut étudier de plus près les mécanismes de croissance de couches. Le mouvement des interfaces est dépendant des flux de carbone et des coefficients de diffusion du carbone (Figure 65 b). Tout d'abord, la première loi de Fick décrit un flux d'espèces selon l'équation suivante (2) :

$$J = -D(dC/dX) \quad (2)$$

Avec X : Profondeur (cm), J : Flux (cm/s), C : Concentration (% at.), t : temps (s)

Le mouvement des interfaces est décrit par les équations (3) et (4)[18].

$$(dX/dt)_{1/2} = (J_{1/2} - J_{2/1})/(C_{1/2} - C_{2/1}) \quad (3)$$

$$(dX/dt)_{2/3} = (J_{2/3} - J_{3/2})/(C_{2/3} - C_{3/2}) \quad (4)$$

Avec 1 = TaC, 2 = Ta<sub>2</sub>C et 3 = Ta

Les concentrations aux interfaces sont présentées dans la Figure 66. Dans le cas d'une diffusion multiphasée, la concentration en carbone est égale sur les interfaces aux concentrations à l'équilibre [12]. Ces concentrations sont donc déduites du diagramme de phase Ta/C [20].

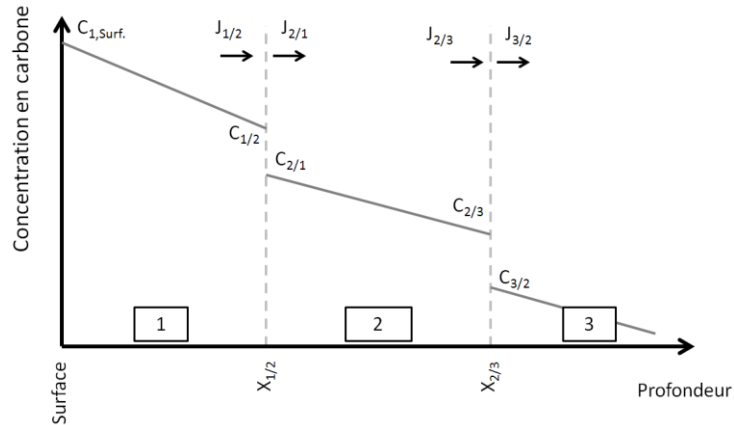


Figure 66 : Schéma de la concentration en carbone dans le TaC (1), Ta<sub>2</sub>C (2) et Ta (3), relations entre flux de carbone et mouvement des interfaces entre phases

Les équations (2) et (3) montrent que les vitesses d'avance des interfaces entre phases dépendent des flux de carbone diffusant dans les phases et des concentrations en carbone aux interfaces. Sur un temps de cémentation de l'ordre de l'heure, les différents paramètres influençant la vitesse d'avance des interfaces n'évoluent pas de la même façon en fonction de la température. De 1200°C à 2745°C, les paramètres de diffusion évoluent comme tels :

- les concentrations aux interfaces évoluent au maximum d'un ordre de grandeur,
- la position des interfaces peut évoluer jusqu'à 2 ordres de grandeur,
- les coefficients de diffusion du carbone évoluent jusqu'à 7 ordres de grandeur pour le TaC et le Ta<sub>2</sub>C,
- le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale ne varie que de 3 ordres de grandeur.

Dans les calculs de flux de carbone, les coefficients de diffusion dans les carbures de tantale sont donc prépondérants. L'analyse des équations (2) et (3) montre que c'est la différence de flux de part et d'autre des interfaces qui pilote la vitesse d'avance des fronts. Cela signifie que plus le flux de carbone dans un carbure est grand, plus la croissance de cette phase sera avantagée. Les flux de carbone étant dépendants des coefficients de diffusion, cela explique la correspondance entre l'évolution des coefficients de diffusion et des coefficients de croissance (Figures 65 a) et b)). Le ratio d'épaisseurs entre les différentes couches de carbures dépend donc du temps de cémentation [7] mais aussi de la température de cémentation.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats de croissance de couches, les coefficients de diffusion sont considérés indépendants de la concentration en carbone. Donc pour une température donnée, les coefficients de diffusion du carbone dans les différentes phases sont fixés.

### 3. Etude de la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C

L'influence du temps et de la température de cémentation a également été examinée sur la croissance de la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C. Ces mesures ont été réalisées sur les échantillons utilisés lors de l'étude de la croissance des couches de carbures. La procédure utilisée pour la mesure d'épaisseurs des couches de précipités (voir chapitre Protocoles expérimentaux) est la même que celle des couches de carbures de surface.

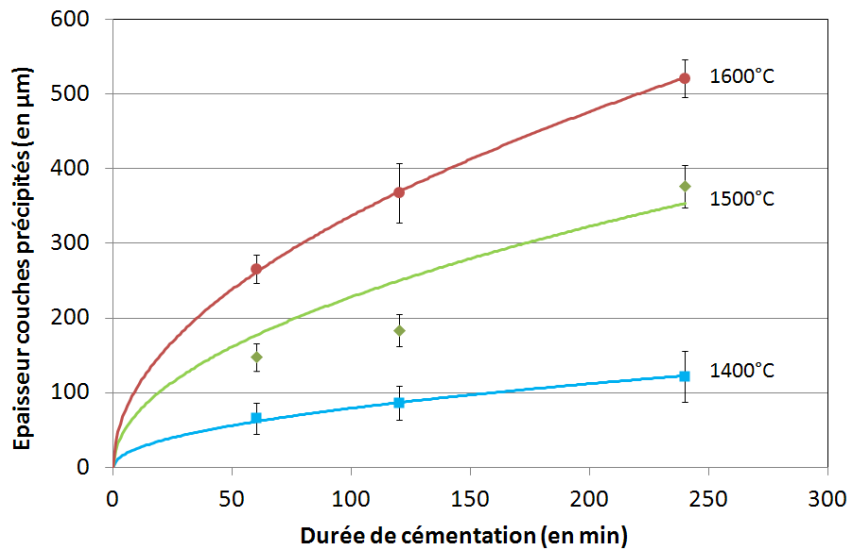


Figure 67 : Mesures des épaisseurs de précipités de Ta<sub>2</sub>C en fonction du temps de cémentation

La Figure 67 montre que la croissance de la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C est également parabolique, tout comme la croissance des couches de carbures de surface. L'épaisseur de la couche de précipités suit donc également une loi en  $\sqrt{kt}$ . Cela signifie que la croissance de cette couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C est pilotée par la diffusion du carbone dans la matrice tantale.

Des courbes paraboliques ont été ajustées sur les mesures d'épaisseurs et ont permis de déterminer les coefficients de croissance de cette couche, selon l'équation  $W = \sqrt{kt}$ . Ces coefficients sont présentés dans le Tableau 12.



Température (en °C)	Coefficients de croissance (en $\mu\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
1400	3700	0,997
1500	27500	0,931
1600	67800	1

Tableau 12 : Coefficients de croissance de la couche de précipités de  $\text{Ta}_2\text{C}$

Les courbes sont bien ajustées sur les mesures d'épaisseurs pour 1400°C et 1600°C, les coefficients de régression étant proches de 1. En revanche, pour 1500°C, la courbe ajustée sur les 3 mesures d'épaisseurs présente un coefficient de régression plus faible à 0,931. La valeur de coefficient de croissance à 1500°C devra donc être prise en compte avec prudence.

Au même titre que pour les couches de carbures de tantale, les coefficients de croissance sont présentés sur la Figure 68 avec une échelle logarithmique et en fonction de l'inverse de la température de cémentation.

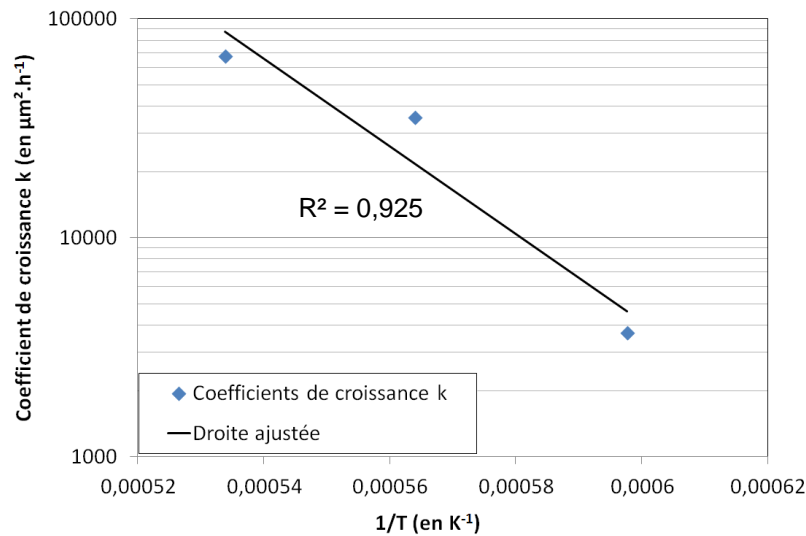


Figure 68 : Coefficients de croissance de la couche de précipités de  $\text{Ta}_2\text{C}$

La Figure 68 montre que la linéarité des 3 coefficients de croissance est moins évidente que pour les couches de carbures de tantale, le coefficient de régression linéaire étant plus faible ( $R^2 = 0,925$ ). Dans ce cas, la supposition de la variation du coefficient  $k$  selon une loi de type Arrhenius est plus difficile à réaliser. Toutefois, le mécanisme de croissance par diffusion de la couche de précipités de  $\text{Ta}_2\text{C}$  semble similaire à la croissance des couches de carbures. De plus, les mesures d'épaisseurs de couches à 1500°C sont moins bien ajustées que les autres sur

les modèles. Tout cela tend à montrer que le défaut de linéarité des coefficients de croissance de la couche de précipités de  $Ta_2C$  serait plutôt dû à une mesure incohérente d'épaisseurs de couche de précipités à 1500°C.

En posant l'hypothèse que les coefficients de croissance varient bien selon une loi de type Arrhenius, la droite ajustée sur la Figure 68 permet de déterminer les coefficients  $k_0$  et l'énergie d'activation  $E$ . Ces paramètres sont présentés dans Tableau 13.

	Constante $k_0$ ( $\mu m^2.h^{-1}$ )	Energie d'activation ( $J.mol^{-1}$ )	$R^2$
Précipités de $Ta_2C$	$4,19.10^{15}$	$3,83.10^5$	0,925

Tableau 13 : Paramètres de la loi de croissance de la couche de précipités de  $Ta_2C$

A notre connaissance, il n'existe pas de données dans la littérature permettant de comparer ces résultats expérimentaux à des études existantes.

## B. Influence de la surface des pièces à cémenter

Lors des cycles de cémentation à l'éthylène, un débit de gaz de 20 L/h a circulé dans l'enceinte sous une pression variant entre 5 et 6 mbar. Pour un instant  $t$ , une quantité de carbone fixe est disponible pour cémenter les échantillons de tantale. Il est donc possible que pour des pièces de surface différentes, le flux de carbone entrant dans la surface ne soit pas identique. Des essais de cémentation ont été réalisés afin de vérifier si la surface des échantillons de tantale a une influence sur la cémentation de la surface.

Ces essais ont été menés avec des morceaux de tôle Ta d'épaisseur 1,5 mm. Pour de très grandes surfaces allant jusqu'à 30340 mm<sup>2</sup>, il était très difficile de polir entièrement les échantillons de tantale jusqu'à la finition à la silice colloïdale. Deux échantillons ont été placés dans l'enceinte. Le premier échantillon de tantale constitue la majeure partie de la surface considérée lors de l'essai. Celui-ci a été décapé par sablage, puis rincé à l'éthanol dans un bac à ultrasons. Le deuxième échantillon est poli mécaniquement jusqu'à finition à la silice colloïdale. Cet échantillon est destiné aux mesures d'épaisseurs des couches de carbures de surface.

Rocher [7] a montré que les contraintes résiduelles en surface ainsi que la rugosité n'avaient pas d'influence sur la cémentation de la surface. Les deux types de préparation de la surface des échantillons n'auront donc pas d'impact sur la quantité de carbone absorbée par le tantale. Les mesures d'épaisseurs du TaC et du Ta<sub>2</sub>C sont présentées dans la Figure 69.

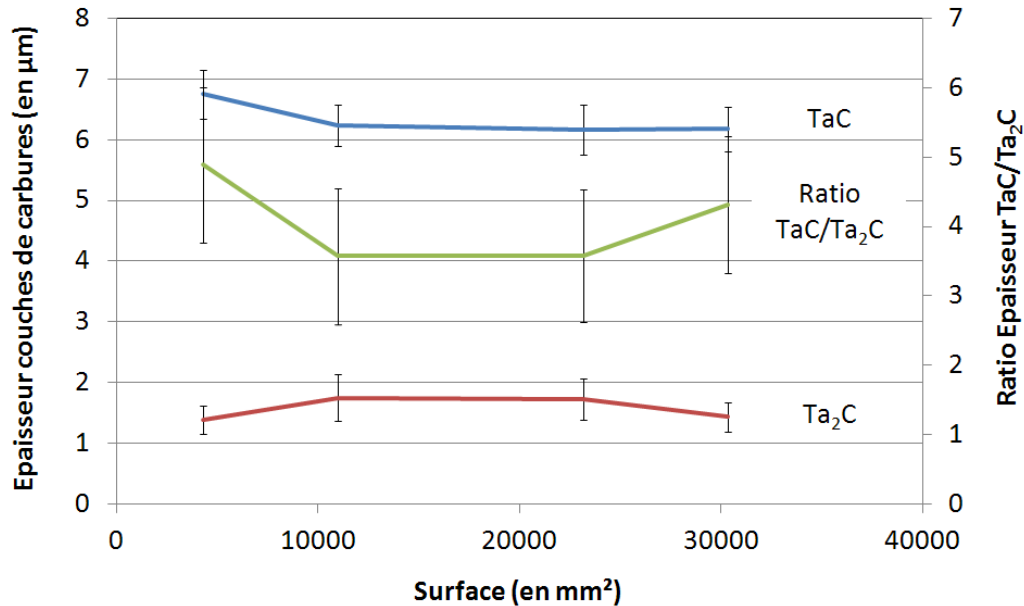


Figure 69 : Mesures des épaisseurs des couches de TaC et Ta<sub>2</sub>C, en fonction de la surface du tantale cémenté

Les mesures d'épaisseurs des couches de carbures (Figure 69) montrent une légère évolution des épaisseurs de couches en fonction de la surface des échantillons. Toutefois, cette évolution est comprise dans l'incertitude de mesures des couches de carbures. Il est donc difficile de quantifier l'influence de la surface à partir de ces résultats. La surface des échantillons (dans la gamme de surface testée) sera considérée sans influence sur la cémentation des échantillons de tantale pour un débit d'éthylène de 20 l/h.

### C. Conclusions sur la croissance des couches de carbures

La croissance parabolique des couches de carbures confirme que celle-ci est pilotée par la diffusion du carbone au travers de ces couches. Cette tendance est confirmée par la bibliographie. Les coefficients de croissance des couches de carbures ont été relevés et comparés avec la littérature. Les valeurs mesurées sont proches des valeurs tirées de la bibliographie. La technique de cémentation basse pression ne semble donc pas avoir d'impact

sur la croissance des couches de carbures, par rapport aux autres techniques de cémentation présentées dans la littérature.

Les publications sur la croissance des couches de carbures de tantale conduisent généralement à la détermination des coefficients de diffusion du carbone au travers du TaC et du Ta<sub>2</sub>C. Ces coefficients sont calculés à partir de formules analytiques. Ces formules sont utilisables, à condition que le flux de carbone dans la matrice tantale soit nul. La présence d'une couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C montre que ce flux n'est pas nul dans la matrice. Les coefficients de diffusion du carbone dans le TaC et le Ta<sub>2</sub>C n'ont donc pas pu être calculés.

Cependant, la non-saturation de la matrice tantale en carbone a permis d'étudier la croissance de la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C. Celle-ci est pilotée par la diffusion du carbone au travers de la matrice tantale. Le coefficient de croissance de cette couche n'a pas pu être comparé avec la littérature du fait de l'absence de données à ce sujet.

L'étude bibliographique montre un rapport entre les coefficients de diffusion du carbone dans les différentes phases et les coefficients de croissance des couches de carbures. En effet, les coefficients de diffusion sont les paramètres principaux dans les calculs des flux de carbone. Or les flux de carbone traversant les couches de carbures pilotent la vitesse des interfaces entre les différentes phases (équations 3 et 4), donc les coefficients de croissance des couches. En dessous de 1950°C, le coefficient  $D_{C/Ta_2C}$  est inférieur au  $D_{C/TaC}$  (Figure 65 b), ce qui se reproduit sur les coefficients de croissance des couches de TaC et de Ta<sub>2</sub>C. Cette tendance s'inverse au dessus de 1950°C. La température a donc une influence sur le ratio d'épaisseurs TaC/Ta<sub>2</sub>C. Les mesures de ratios réalisées au cours de cette étude ainsi que les données de Rocher [7] montrent également que le ratio d'épaisseur varie en fonction du temps de cémentation. Le flux entrant de carbone peut également jouer sur le ratio d'épaisseurs des couches de carbures.

Pour résumer, les paramètres qui influent sur le ratio d'épaisseur sont :

- le flux entrant de carbone (chapitre 3),
- le temps de cémentation [7],
- la température de cémentation.

Pour que l'influence du flux de carbone entrant soit perceptible sur les couches de carbures, il faut que la diminution du flux soit très forte. L'augmentation de la surface du tantale n'a pas suffi à diminuer le flux de carbone entrant dans le tantale et donc influencer sur la croissance des couches de carbures. On peut donc considérer que le débit d'éthylène entrant dans le four est en excès pour les surfaces testées.

### III. Références bibliographiques

- [1] E. K. Storms, *The refractory Carbides*, Academic Press, 1967, New York and London, pp. 82 - 93 (1967).
- [2] G. Santoro, *Variation of some properties of tantalum carbide*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **227**, pp. 1361 - 1368 (1963).
- [3] B. H. Eckstein et R. F. Forman, *Preparation and some properties of tantalum carbide*, Journal of Applied Physics, **33**, pp. 82 - 87 (1962).
- [4] E. Fromm, E. Gebhardt et U. Roy, *Diffusion des Kohlenstoffs in den Karbidphasen des Tantal*, Zeitschrift für Metallkunde, **57**, pp. 808 - 811 (1966).
- [5] R. Resnick, R. Steinitz et L. Seigle, *Determination of diffusivity of carbon in tantalum and columbium carbides by layer-growth measurement*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **233**, pp. 1915 - 1918 (1965).
- [6] W. F. Brizes, *Diffusion of carbon in the carbides of tantalum*, Journal of Nuclear Materials, **26**, pp. 227 - 231 (1968).
- [7] M. Rocher, *Carburation d'un métal réfractaire et de ses alliages, Mécanismes et Modélisation*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, Thèse N°274TD (2002).
- [8] D. J. Rowcliffe et W. J. Warren, *Structure and Properties of Tantalum Carbide Crystals*, Journal of materials science, **5**, pp. 345 - 350 (1970).
- [9] R. A. Morris, B. Wang, L. E. Matson et G. B. Thompson, *Microstructural formations and phase transformation pathways in hot isostatically pressed tantalum carbides*, Acta Materialia, **60**, pp. 139 - 148 (2012).
- [10] U. Dahmen, *Microstructures and phase transformations in interstitial alloys of tantalum*, Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL Paper LBL-8661 (1979).
- [11] U. Dahmen, K. H. Westmacott et G. Thomas, *A study of precipitation in interstitial alloys -I. Precipitation sequence in Ta-C alloys*, Acta Metallurgica, **29**, pp. 627 - 635 (1980).
- [12] J. S. Kirkaldy, *Diffusion in multicomponent metallic systems : III. The motion of planar interfaces*, Canadian Journal of Physics, **36**, pp. 917 - 925 (1958).
- [13] R. W. Powers et M. V. Doyle, *Carbon tantalum internal friction peak*, Journal of Applied Physics, **28**, pp. 255 - 258 (1957).

- [14] E. Rudy et D. P. Harmon, *Ternary Phase Equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems*, Technical report No. AFML-TR-65-2, part I, volume V (1965).
- [15] K. H. Westmacott et M. I. Perez, *The co-precipitation of vacancies and carbon atoms in quenched platinum*, Journal of Nuclear Materials, **83**, pp. 231 - 237 (1979).
- [16] R. Resnick et L. Seigle, *The diffusion of carbon in tantalum monocarbide*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **236**, pp. 1732 - 1738 (1966).
- [17] N. H. Krikorian, T. C. Wallace, R. Krohn et M. G. Bowman, *Formation of carbide surfaces on tantalum and tantalum-tungsten alloys*, Los Alamos National Laboratory, LA-AC-8803 (1968).
- [18] WM. F. Brizes, L. H. Cadoff et J. M. Tobin, *Carbon diffusion in the carbides of niobium*, Journal of Nuclear Materials, **20**, pp. 57 - 67 (1966).
- [19] P. Son, S. Ihara, M. Miyake et T. Sano, *Diffusion of Carbon in Tantalum*, Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, **30**, pp. 1137 - 1140 (1966).
- [20] A. I. Gusev, A. S. Kurlov et V. N. Lipatnikov, *Atomic and vacancy ordering in carbide Zeta  $Ta_4C_{3-x}$  ( $0.28 - 0.4$ ) and phase equilibria in the Ta-C system*, Journal of Solid State Chemistry, **180**, pp. 3234 - 3246 (2007).
- [21] G. Hörz, K. Lindenmaier et R. Klaiss, *The influence of carbon on the electrical resistivity of niobium and tantalum*, Journal of the Less Common Metals, **35**, pp. 77 - 84 (1974).

## Chapitre 5

# Modélisation de la diffusion du carbone dans le tantale

Ce chapitre présente la modélisation de la diffusion du carbone dans le tantale. Le modèle, développé à l'aide du logiciel CAST3M, doit permettre de quantifier l'apport en carbone lors d'un cycle de cémentation. Ce modèle a également été utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale, à partir des mesures de couches de précipités de  $Ta_2C$  présentées dans le chapitre 3. Une étude de sensibilité a été réalisée afin de déterminer l'influence de la taille de maille, du pas de temps et du coefficient de diffusion sur les résultats numériques.

## **I. Introduction**

La modélisation par éléments finis est un puissant outil prédictif. Cette technique est largement utilisée dans de nombreux domaines : dimensionnement des structures et analyses des flux thermiques dans le bâtiment, prédiction du temps en météorologie, réalisation de gammes de mise en forme dans le domaine du forgeage, etc. Cet outil peut être également utilisé pour la modélisation de la diffusion d'une espèce dans une autre.

Il a été vu dans les précédents chapitres que la cémentation provoquait dans le tantale l'apparition d'une couche de précipités de  $Ta_2C$ . L'objectif de cette étude est de modéliser la diffusion du carbone au cours d'un cycle de cémentation, afin de prédire l'épaisseur de cette couche. Le modèle doit également permettre de déterminer le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale.

## **II. Modèle numérique**

CAST3M est un logiciel par éléments finis permettant de réaliser des calculs thermomécaniques. En adaptant le module thermique, il est également possible de réaliser des calculs de diffusion [1].

Rocher [2] a réalisé des modélisations de croissance de couches de TaC et de  $Ta_2C$ , en calculant l'évolution de la concentration en carbone dans les couches de carbures, à l'aide du logiciel Diffpack 1.4. La concentration en carbone dans le tantale ainsi que l'évolution de la couche de précipités de  $Ta_2C$  n'avaient alors pas été abordées.

Notre étude se focalisera sur la diffusion du carbone dans le tantale. Les couches de carbures ne seront pas modélisées mais sont prises en compte dans le modèle.

### **A. Equivalence entre Loi de Fourier et Loi de Fick**

Le module thermique de CAST3M a été utilisé pour simuler la diffusion d'espèces. Pour cela, il est nécessaire de substituer la conductivité thermique par le coefficient de diffusion et la température par la concentration en carbone. Il est alors possible de réaliser une analogie entre l'équation de Fourier (1) régissant les flux des chaleurs et l'équation de Fick (2) régissant les flux d'espèces diffusantes en imposant la masse volumique et la capacité thermique égales à 1.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho C_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$



où  $T$  représente la température,  $t$  le temps,  $x$  la profondeur,  $\lambda$  la conductivité thermique,  $\rho$  la densité,  $C_p$  la capacité thermique,  $D$  le coefficient de diffusion et  $C$  la concentration en espèces

## B. Mise en données et conditions aux limites

### 1. Le maillage du modèle

La pièce à modéliser est un échantillon de tantale de 2 mm d'épaisseur. Lors d'une opération de cémentation basse pression, la pièce est cémentée sur ses 2 cotés. Cette cémentation est moins importante sur le côté en contact avec le panier support (Figure 70). Les conditions de cémentation coté support ne sont pas représentatives du reste de l'échantillon. La modélisation ne portera donc que sur la moitié supérieure de la pièce, où l'échantillon se trouve en contact direct avec l'atmosphère carburante. Le flux de carbone provenant du gaz de cémentation étant à priori homogène sur toute la surface considérée de la pièce, la modélisation de la diffusion du carbone dans le tantale peut être ramenée à un modèle unidirectionnel. Le modèle doit simuler une ligne perpendiculaire à la surface, allant de la surface de la pièce, jusqu'à la moitié de son épaisseur (Figure 70).

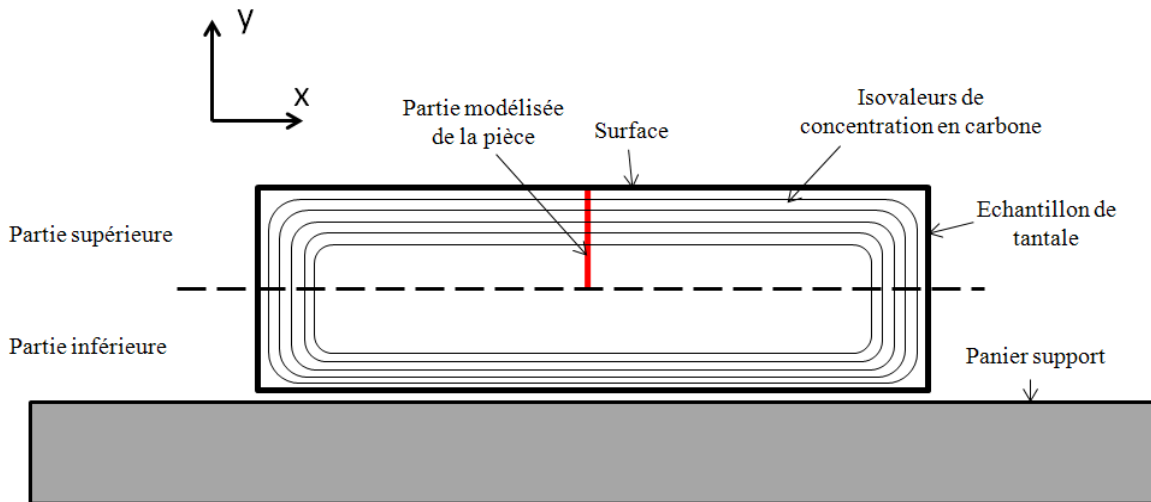


Figure 70 : Schéma d'un échantillon de tantale cémenté, hypothèses sur la répartition du carbone en cours de cémentation

Le maillage du modèle est constitué d'une série d'éléments quadratiques, composés chacun de 4 nœuds disposés aux angles des éléments. La taille de maille est de 5  $\mu\text{m}$ , comme présentée dans l'étude de sensibilité (cf. partie II.B.3). Le domaine maillé est de 1 mm de longueur. Celle-ci est égale à la moitié de l'épaisseur des échantillons de tantale.

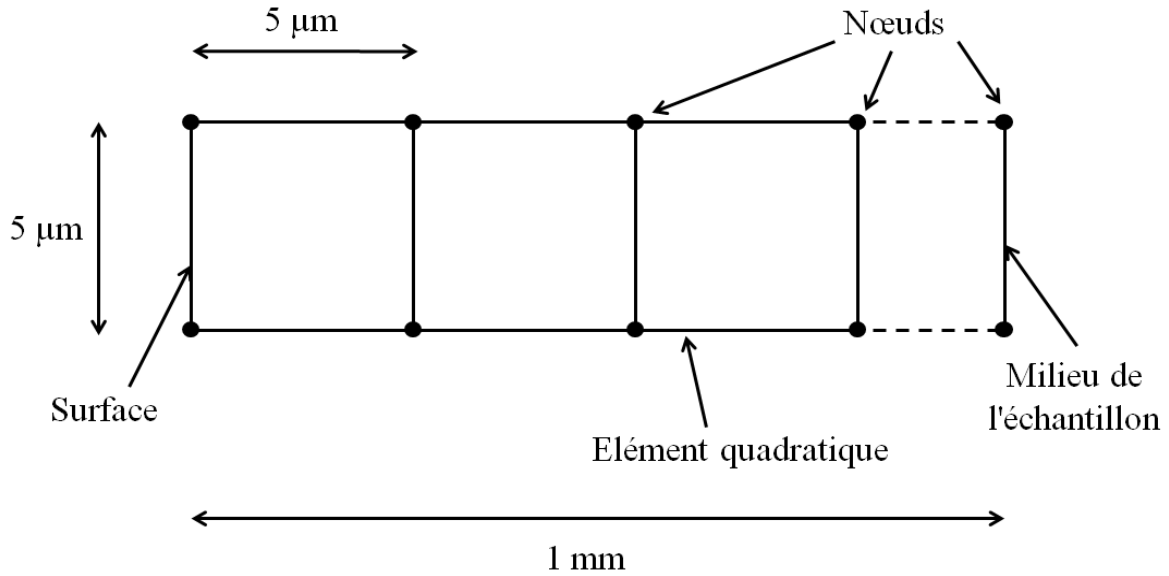


Figure 71 : Schéma du maillage utilisé pour le modèle

L'emploi d'éléments segments 1D aurait été plus adéquat pour modéliser un flux unidirectionnel. Cependant, la méthode de résolution incrémentale utilisée pour ces calculs (méthode PASAPAS) ne permet pas d'utiliser ce type d'éléments. L'emploi d'un modèle 2D pour simuler un phénomène 1D est toutefois pertinent si les conditions au limites sont correctement paramétrées.

## 2. Mise en données

Lors d'un cycle de cémentation, la pièce est introduite dans une enceinte à température ambiante. Cette enceinte est ensuite chauffée jusqu'à température de cémentation. Lorsque la température de traitement est atteinte, le cycle de cémentation commence avec l'introduction de l'éthylène dans l'enceinte du four. Ce cycle se termine par un refroidissement sous azote, pendant lequel la température chute rapidement.

Les hypothèses suivantes ont été formulées :

- la cémentation ne débute pas avant introduction du gaz de cémentation (en cours de chauffe),
- la vitesse de refroidissement est suffisante pour bloquer la diffusion du carbone dans le tantale,

- le tantale est homogène, il n'y a pas de précipités au cours de la cémentation.

Dans cette étude, le calcul de la concentration en carbone est limité au tantale. Pendant le cycle de cémentation, le tantale est supposé homogène et sans précipités. Ceux-ci n'apparaîtraient que dans un second temps, lors du refroidissement, comme l'indiquent Rudy *et al.* [3]. Les précipités de Ta<sub>2</sub>C apparaissent dans le tantale lors du refroidissement, avec la diminution de la solubilité du carbone dans le tantale. Ceci a été relevé à l'aide d'essais de calorimétrie différentielle, la réaction de précipitation étant fortement exothermique.

Suivant ces hypothèses, le modèle ne portera que sur le cycle de cémentation, au cours duquel la température est constante. La valeur du coefficient de diffusion étant dépendante de la température, celle-ci sera également considérée comme constante.

La concentration en carbone évoluant rapidement dans le temps, le mode de calcul utilisé dans le modèle doit être instationnaire. Cela signifie que le temps modélisé est découpé en pas de temps et que la concentration en carbone est calculée pour chaque incrément de temps. Le pas de temps utilisé a été déterminé lors de l'étude de sensibilité (partie II.B.3).

Le résultat de la modélisation sera appelé ici "profil carbone". Il s'agit de courbes de concentration en carbone présentées en fonction de la profondeur de l'échantillon.

### 3. Etudes de sensibilité

#### a) Influence du pas de temps de la taille de maille

Une étude de sensibilité a été réalisée afin de connaître l'impact de la variation de certains paramètres sur les résultats de la modélisation. Les paramètres testés sont le pas de temps et la taille de maille. Cette étude a été réalisée avec un calcul d'une heure de cémentation à 1600°C. La sensibilité du modèle a tout d'abord été testée avec plusieurs tailles de maille, allant de 1 µm jusqu'à 50 µm. Les profils carbone obtenus sont reportés sur la Figure 72.

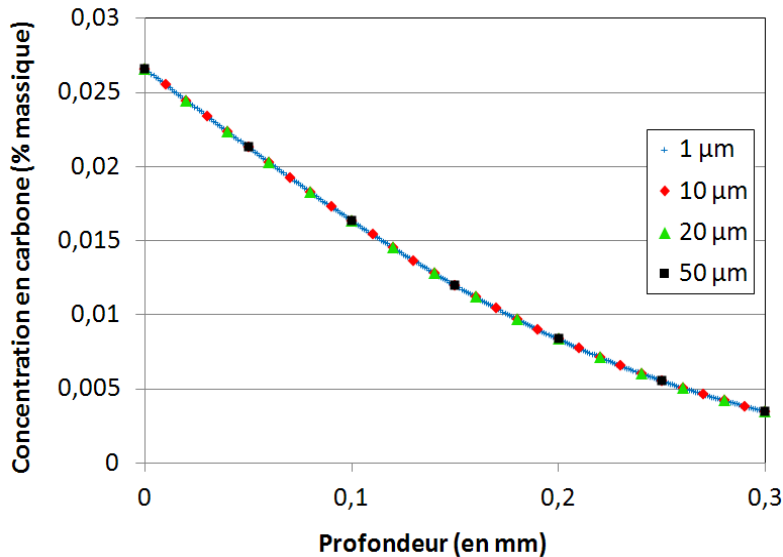


Figure 72 : Profils carbone relevés sur l'étude de sensibilité du modèle avec variation de la taille de maille

La Figure 72 montre que les tailles de maille testées n'ont pas d'influence sur les profils carbone calculés. La taille de modèle a été choisie égale à 5  $\mu\text{m}$ , afin de pouvoir décrire un profil calculé avec au moins dix éléments, pour des calculs avec temps de cémentation plus courts.

La sensibilité du modèle a également été testée avec plusieurs pas de temps, allant de 2 secondes jusqu'à 60 secondes. Aucune différence entre les profils carbone calculés n'ayant été relevée, le pas de temps a été fixé à 10 secondes afin de gagner en temps de calcul.

#### b) Influence du coefficient de diffusion

Une étude de sensibilité a été réalisée sur l'influence du coefficient de diffusion sur le calcul de l'épaisseur de la couche de précipités de  $\text{Ta}_2\text{C}$ . Cette étude a été menée sur les températures suivantes : 1400, 1500 et 1600°C. Pour chacune de ces températures, le coefficient de diffusion a été majoré et minoré de 20 %. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 73.

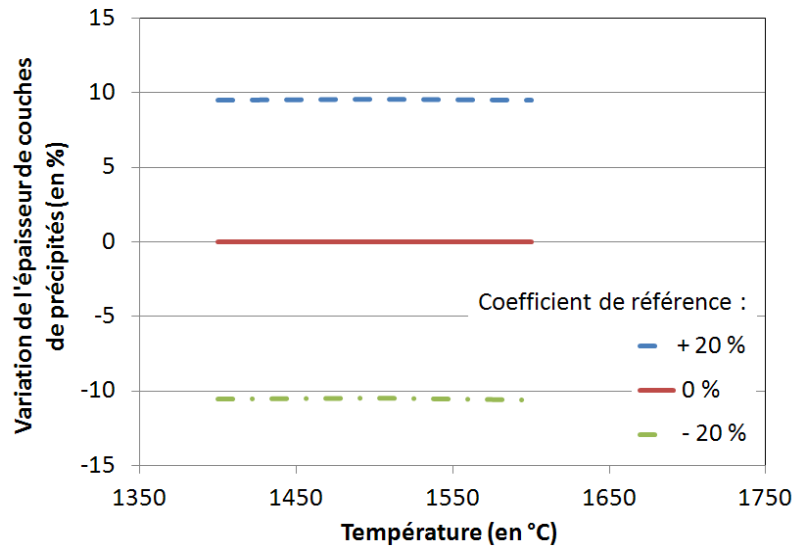


Figure 73 : Impact de la variation du coefficient de diffusion sur l'épaisseur calculée de la couche de précipités de  $Ta_2C$

L'étude de sensibilité (Figure 73) montre que la variation de coefficient de diffusion a un impact non négligeable sur l'épaisseur de couche de précipités calculée. La variation de 20 % du coefficient de diffusion fait varier l'épaisseur de la couche de précipités d'environ 10 % (+9,5 % pour +20 % de variation du coefficient de diffusion et -10,5 % pour -20%).

#### 4. Conditions aux limites

Les couches de carbures n'ont pas été modélisées mais sont tout de même prises en compte dans le modèle.

La saturation du tantale en carbone étant très rapide, les couches de carbures apparaissent dès les premières minutes de cémentation [2]. On supposera dans le modèle que les couches de carbures sont présentes dès le début du calcul. Kirkaldy [4] a montré qu'en cas de diffusion en domaine multiphasé, la concentration aux interfaces était égale aux valeurs d'équilibre. Du fait de la présence des couches de carbures, la concentration en carbone à la limite  $Ta_2C/Ta$  est égale à la limite de solubilité du tantale à température de cémentation.

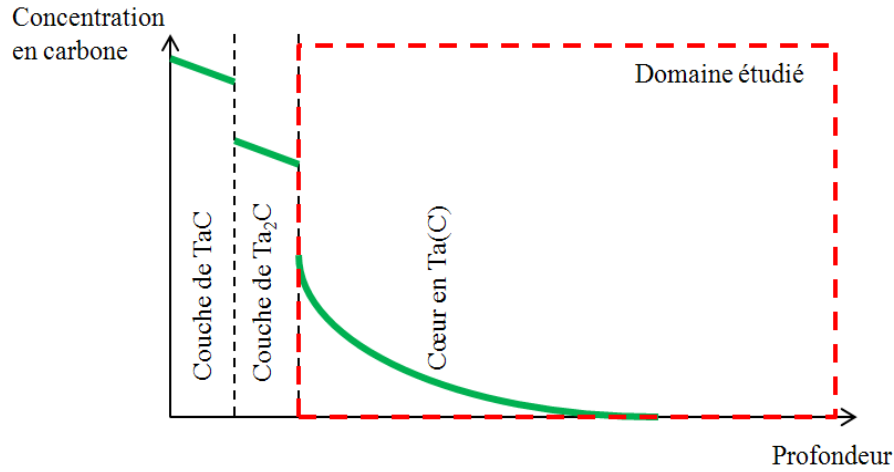


Figure 74 : Domaine pris en compte dans le modèle

La source de carbone est modélisée en fixant la concentration en carbone à la surface du tantale dès le début du calcul (voir Figure 75). La valeur fixée est égale à la limite de solubilité du carbone dans le tantale.

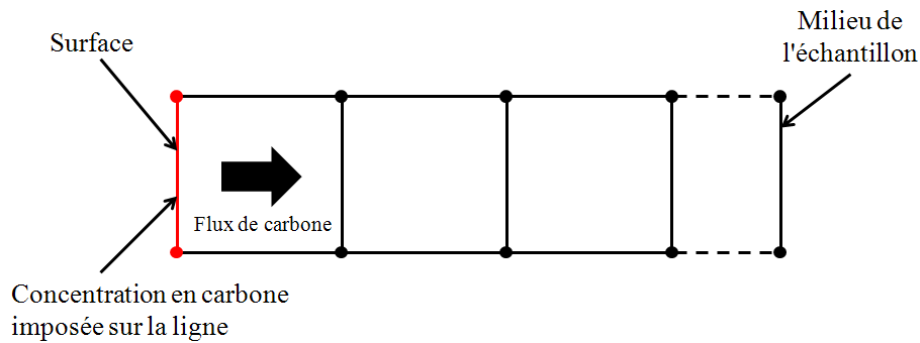


Figure 75 : Source de carbone modélisée

Dans cette étude, le modèle a été utilisé pour 3 températures de cémentation différentes : 1400, 1500 et 1600°C. Les valeurs de limites de solubilité du carbone dans le tantale pour ces températures sont présentées dans le Tableau 14.

Température (en °C)	Limite de solubilité du carbone dans le tantale (en % massique)
1400	0,01 [5]
1500	0,0154 [6]
1600	0,0266 [6]

Tableau 14 : Limites de solubilité du carbone dans le tantale

### **III. Méthode de détermination du coefficient de diffusion du carbone dans le tantale**

Afin de quantifier correctement la quantité de carbone introduite par diffusion, le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale doit être déterminé pour les lots de tantale utilisés lors de nos essais de cémentation. Deux lots de tantale ont été testés :

- Lot 1 : Barre ronde de tantale diamètre 10 mm, utilisée dans le cadre des essais sur la croissance des couches de carbures
- Lot 2 : Tôle Ta d'épaisseur 1,5 mm, utilisée dans le cadre des essais de cémentation des creusets

#### **A. Description de la méthode d'analyse inverse**

Le coefficient de diffusion a été déterminé par analyse inverse. Cette méthode permet de calculer une grandeur à l'aide d'un modèle et de données expérimentales. Cette grandeur est optimisée par itération de façon à faire correspondre les données modélisées avec les données expérimentales. Les données modélisées ici sont les "profils carbone". Ce sont les courbes de concentration en carbone présentées en fonction de la profondeur de l'échantillon.

Les données expérimentales utilisées ici sont les mesures d'épaisseurs de couches de précipités de Ta<sub>2</sub>C.

Ces mesures permettent d'avoir un point expérimental sur la concentration en carbone. A la fin d'un cycle de cémentation, les échantillons de tantale sont refroidis. Lors de ce refroidissement, les précipités de Ta<sub>2</sub>C apparaissent dans le tantale avec la diminution de la limite de solubilité du carbone dans le tantale, jusqu'à température ambiante. A la limite entre la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C et le tantale, la concentration en carbone est égale à la limite

de solubilité du carbone dans le tantale à 20°C, soit  $5.10^{-3}$  % massique [7]. Ce point spécifique sera appelé point L.

Le coefficient de diffusion est ensuite déterminé par itération en faisant correspondre le point L et les profils carbone modélisés (Figure 76).

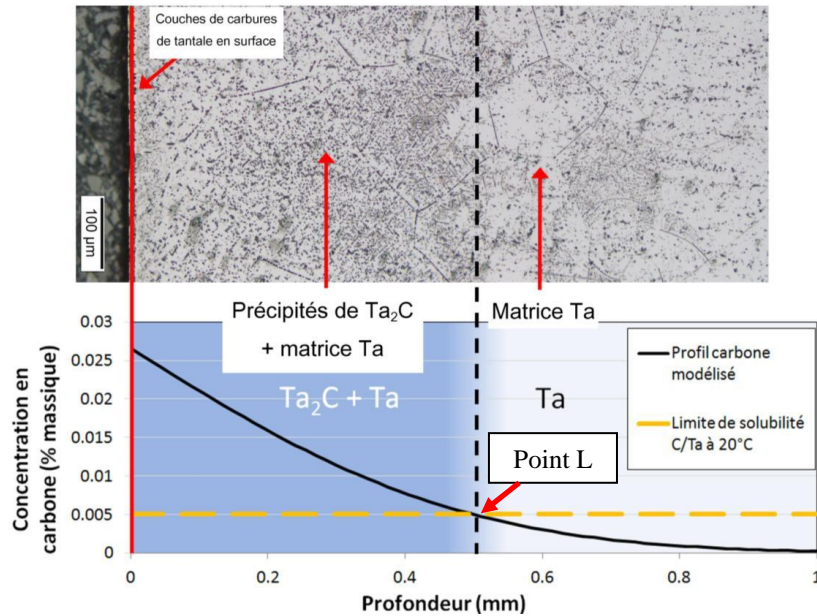


Figure 76 : Comparaison des profils carbone modélisés et des épaisseurs de couches de précipités de  $Ta_2C$

## B. Données expérimentales utilisées

Les essais de l'étude de croissance de couches de carbures (voir chapitre 4) ont été utilisés pour la détermination des coefficients de diffusion du carbone dans le tantale.

La croissance des couches de carbures ayant été testée avec 3 températures différentes, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale (lot 1) en fonction de la température.

Les essais de cémentation des creusets tantale n'ayant été réalisés qu'à 1600°C, le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale (lot 2) sera déterminé à cette température.

Les essais de cémentation décrits dans le Tableau 15 ont été utilisés pour la détermination des coefficients de diffusion :



Lot matière testé	Température de cémentation (en °C)	Temps de cémentation (en min)
Lot 1	1400	60
		120
		240
	1500	60
		120
		240
	1600	60
		120
		240
Lot 2	1600	10
		30
		60

Tableau 15 : Essais utilisés pour la détermination des coefficients de diffusion

Sur chacun de ces essais, une mesure de couches de précipités a été réalisée. Ces mesures d'épaisseurs permettent d'obtenir pour chaque essai un point de mesure expérimental (point L) du profil carbone. Un coefficient de diffusion relatif à chaque essai a été déterminé par calcul, en ajustant les profils carbone modélisés sur la profondeur des points L, à 2  $\mu\text{m}$  près.

Pour chaque lot matière et température testée, trois coefficients de diffusion sont obtenus (à partir des 3 temps de cémentation testés). Ces trois coefficients sont ensuite moyennés.

L'incertitude sur les coefficients de diffusion est obtenue par addition de deux incertitudes :

- l'incertitude sur la moyenne des coefficients de diffusion (écart type),
- l'incertitude due à la mesure des épaisseurs de couches de précipités de  $\text{Ta}_2\text{C}$ .

La limite entre couche de précipités de  $\text{Ta}_2\text{C}$  et matrice tantale n'étant pas parfaitement plane, une incertitude de mesure sur l'épaisseur de la couche de précipités existe. La détermination des coefficients de diffusion étant dépendante de ces mesures, l'incertitude sur l'épaisseur de couches de précipités induit une incertitude sur le coefficient de diffusion comme le montre la Figure 77 :

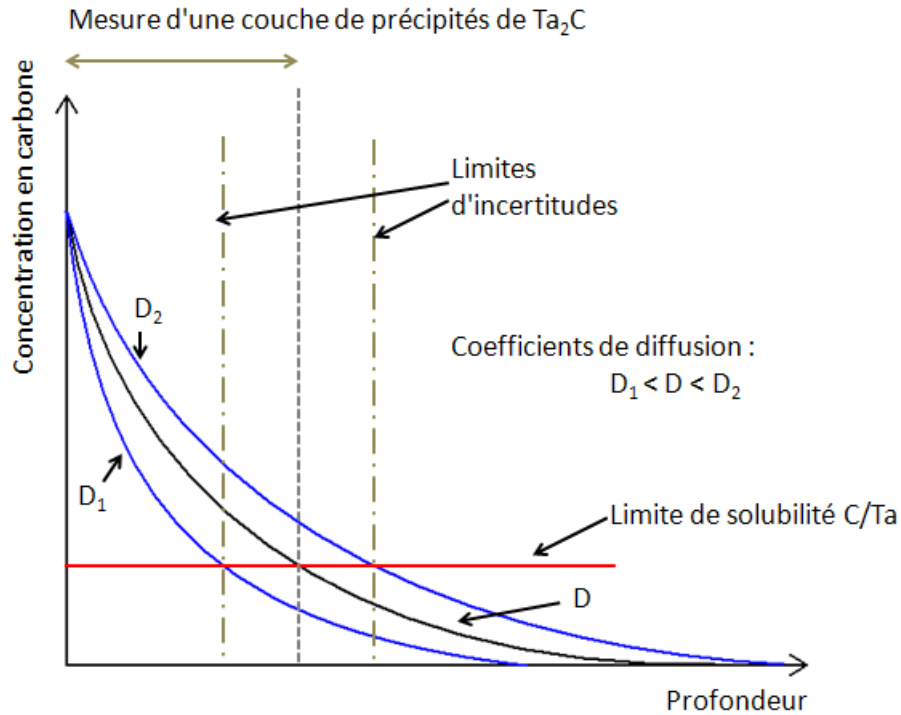


Figure 77 : Détermination de l'incertitude sur le coefficient de diffusion due à l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur de la couche de précipités de  $Ta_2C$

Pour chaque coefficient de diffusion déterminé par analyse inverse, deux autres coefficients de diffusion ont été définis. Ceux-ci correspondent aux limites d'incertitudes de la mesure de la couche de précipités et permettent de calculer l'incertitude sur le coefficient de diffusion.

Sur les 3 valeurs servant au calcul du coefficient de diffusion en fonction de la température et du lot matière, seul l'incertitude la plus grande est retenue.

L'incertitude la plus importante sur le coefficient de diffusion a été déterminée à 1400°C. En effet, l'incertitude sur les mesures de précipités est égale à 31,6 % de la valeur nominale.

#### IV. Résultats obtenus et confrontation avec la littérature

##### A. Données obtenues avec le modèle

Les coefficients de diffusion du carbone dans le tantale déterminés par analyse inverse sont reportés dans le Tableau 16.

Lot matière testé	Température de cémentation (en °C)	Coefficient de diffusion (en cm <sup>2</sup> /s)	Incertitudes (en cm <sup>2</sup> /s)
Lot 1	1400	1,22E-8	+ 1,00E-8
			- 7,48E-9
	1500	3,55E-8	+ 2,17E-8
			- 2,08E-8
	1600	5,48E-8	+ 9,43E-9
			- 8,85E-9
Lot 2	1600	8,67E-8	+ 2,59E-8
			- 2,56E-08

Tableau 16 : Coefficients de diffusion C/Ta relevés déterminés par analyse inverse

Ces mesures montrent que le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale augmente avec la température. La comparaison entre les mesures sur tôle et sur barre ronde montre que le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale est supérieur dans la tôle.

Les valeurs de coefficients de diffusion obtenues pour le lot 1 permettent de déterminer l'expression du coefficient de diffusion du carbone dans le tantale (entre 1400°C et 1600°C). Cette expression a été déterminée en ajustant un modèle de type Avrami, sur les valeurs déterminées par analyse inverse :

$$D = 1,94.10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{197513}{RT}\right)$$

Avec D en cm<sup>2</sup>/s, D<sub>0</sub> = 1,94.10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/s, E = 197513 J.mol<sup>-1</sup> et R = 8,134 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

##### B. Comparaison des données obtenues avec la littérature

Les coefficients de diffusion déterminés au cours de cette étude ont été comparés avec ceux relevés dans la littérature (cf. Chap.1 Partie IV.B). L'évolution de ces coefficients de diffusion

a été tracée en fonction de l'inverse de la température (Figure 78). Cette figure montre que les coefficients de diffusion relevés dans la littérature peuvent être très différents, de plusieurs ordres de grandeurs. Cela peut être dû à des différences dans les paramètres matériau tels que la taille de grain ou l'état d'écrouissage. L'état microstructural initial utilisé n'est pas précisé dans ces publications [8, 9, 10, 11, 12]. L'influence de l'état microstructural sur la diffusion d'éléments interstitiels a été démontrée dans d'autres publications. En effet, l'influence des joints de grains sur la diffusion de l'hydrogène dans le nickel, le cuivre et le fer [13] a été démontrée dans la littérature. L'influence des dislocations sur la diffusion du carbone dans le fer a également été relevée [14].

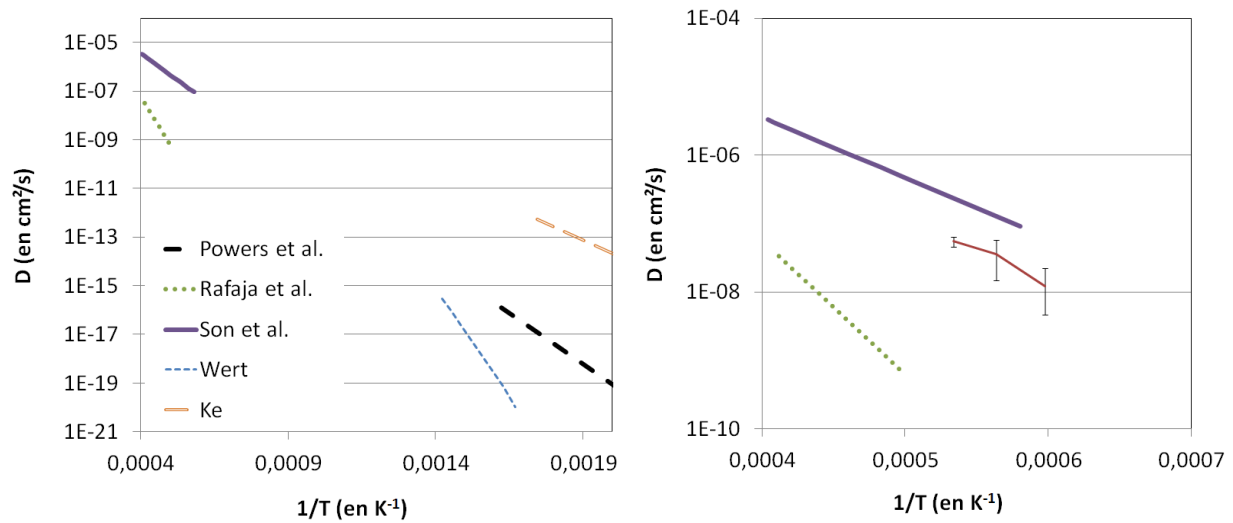


Figure 78 : Comparaison des coefficients de diffusion calculés et relevés dans la littérature

Les coefficients de diffusion calculés ici se rapprochent de ceux déterminés par Son *et al.* [10] et sont compris entre les valeurs extrêmes relevées dans la littérature.

## **V. Conclusions**

La modélisation permet de déterminer les coefficients de diffusion du carbone dans le tantale pour différentes températures. La détermination du coefficient de diffusion permettra à l'avenir, de modéliser correctement la diffusion du carbone dans le tantale, pour le lot de tantale utilisé lors de nos essais de cémentation.

Ce modèle utilise le module thermique de CAST3M pour simuler la diffusion. Les couches de carbures ne sont pas modélisées, mais sont prises en compte via l'hypothèse de saturation du tantale du carbone en surface, et ce, dès le début du calcul. La source de carbone est supposée constante durant le cycle de cémentation et égale à la limite de solubilité du carbone dans le tantale. Ce modèle s'appuie également sur l'hypothèse d'un tantale homogène [3, 15] (sans précipités) à température de cémentation. Ce point est démontré dans la littérature mais n'a pu être vérifié expérimentalement.

Une étude de sensibilité a été réalisée pour vérifier l'influence de la taille de maille, du pas de temps et du coefficient de diffusion sur les résultats du modèle. Les paramètres numériques n'ont pas eu d'influence sur les données modélisées. Seul le coefficient de diffusion a montré une influence notable sur les profils carbone modélisés.

Les coefficients de diffusion déterminés dans l'étude ont été comparés avec la littérature. De grandes différences ont été remarquées entre les coefficients de diffusion tirés de la littérature. Il est possible que ces différences relevées soient dues à l'influence de la microstructure initiale du tantale utilisé pour les essais de diffusion. Cette influence a d'ailleurs été constatée en comparant les résultats obtenus avec 2 lots de tantale différents.

L'utilisation des couches de précipités de  $Ta_2C$  comme données expérimentales pour déterminer par analyse inverse des coefficients de diffusion du carbone dans le tantale est une technique originale, qui n'a pas été remarquée dans la littérature.

## **VI. Références bibliographiques**

- [1] V. Optasanu, L. Raceanu et T. Montesin, *Simulation of metal/oxide interface mobility : Effects of mechanical stresses on geometrical singularities*, Defect and Diffusion Forum, **323 - 325**, pp. 109 - 114 (2012).
- [2] M. Rocher, *Carburation d'un métal réfractaire et de ses alliages, Mécanismes et Modélisation*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, Thèse N°274TD (2002).

- [3] E. Rudy et D. P. Harmon, *Ternary Phase Equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems*, Technical report No. AFML-TR-65-2, part I, volume V (1965).
- [4] J. S. Kirkaldy, *Diffusion in multicomponent metallic systems : III. The motion of planar interfaces*, Canadian Journal of Physics, **36**, pp. 917 - 925 (1958).
- [5] D. A. Vaughan, O. M. Stewart, C. M. Schwartz, *Determination of interstitial solid solubility limit in tantalum and identification of the precipitate phase*, Battelle Memorial Institute, Technical Report No. BMI-1472 (1960).
- [6] G. Hörz, K. Lindenmaier et R. Klaiss, *High-temperature solid solubility limit of C in Nb and Ta*, Journal of the Less Common Metals, **35**, pp. 97 - 105 (1974).
- [7] R. W. Powers et M. V. Doyle, *Carbon tantalum internal friction peak*, Journal of Applied Physics, **28**, pp. 255 - 258 (1957).
- [8] R. W. Powers et M. V. Doyle, *Diffusion of interstitial solutes in the group V transition Metal*, Journal of Applied Physics, **30**, pp. 514 -524 (1959).
- [9] D. Rafaja, W. Lengauer et H. Wiesenberger, *Non-metal diffusion coefficients for the Ta-C and Ta-N systems*, Acta Metallurgica, **46**, pp. 3477 - 3483 (1998).
- [10] P. Son, S. Ihara, M. Miyake et T. Sano, *Diffusion of Carbon in Tantalum*, Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, **30**, pp. 1137 - 1140 (1966).
- [11] C. Wert, *Measurements on the diffusion of interstitial atoms in BCC lattices*, Journal of Applied Physics, **21**, pp. 1196 - 1197 (1950).
- [12] T. S. Ke, *Internal friction in the interstitial solid solutions of C and O in tantalum*, Physical Review, **74**, pp. 9 - 15 (1948).
- [13] V. M. Sidorenko et I. I. Sidorak, *Boundary and volume diffusion of hydrogen in copper, nickel, and iron*, Soviet Materials Science, **9**, pp. 372 - 375 (1973).
- [14] C. Krempaszky, U. Liedl et E. A. Werner, *A note on the diffusion of carbon atoms to dislocations*, Computational Materials Science, **38**, pp. 90 - 97 (2006).
- [15] E. Fromm et U. Roy, *The high-temperature solid solubility limit of carbon in tantalum*, Journal of the Less Common Metals, **8**, pp. 73 - 75 (1965).

## Chapitre 6

# Influence du traitement de recuit sur des échantillons de tantale cémentés

Le chapitre 4 relatif à l'étude de la croissance des couches de carbures a permis de déterminer quels paramètres peuvent influencer sur ces couches. Au cours de cette étude, le carbure le plus riche en carbone, le TaC, est toujours présent en surface. Un des objectifs de la thèse étant de maîtriser la microstructure de surface, un traitement supplémentaire est nécessaire pour obtenir en surface des structures plus pauvres en carbone. Il a été choisi de procéder à un cycle de recuit après cémentation.

Le chapitre présente porte sur l'influence du traitement de recuit sur les couches de carbures de tantale et sur la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C. Les structures recuites ont été caractérisées par analyses DRX et micrographies optiques.

## I. Evolution des structures de surface

Les structures de surface ayant subies les cycles de recuit ont été analysés par micrographies optiques et par analyses DRX. Des mesures d'épaisseurs de couches de carbures ont été réalisées à partir des micrographies. Ces analyses seront ensuite discutées et confrontés à la littérature.

### A. Caractérisation des structures de surface

Les analyses présentées dans ce paragraphe concernent des échantillons cimentés 1 h à 1600°C. La Figure 79 présente un échantillon non recuit. La micrographie (Figure 79 a) montre la présence de deux couches de carbures en surface. La couche de TaC présente en proche surface la couleur orangée caractéristique du TaC stœchiométrique. L'analyse DRX (Figure 79 b) confirme la présence de TaC (fiche JCPDS 35-0801) à la surface de l'échantillon.

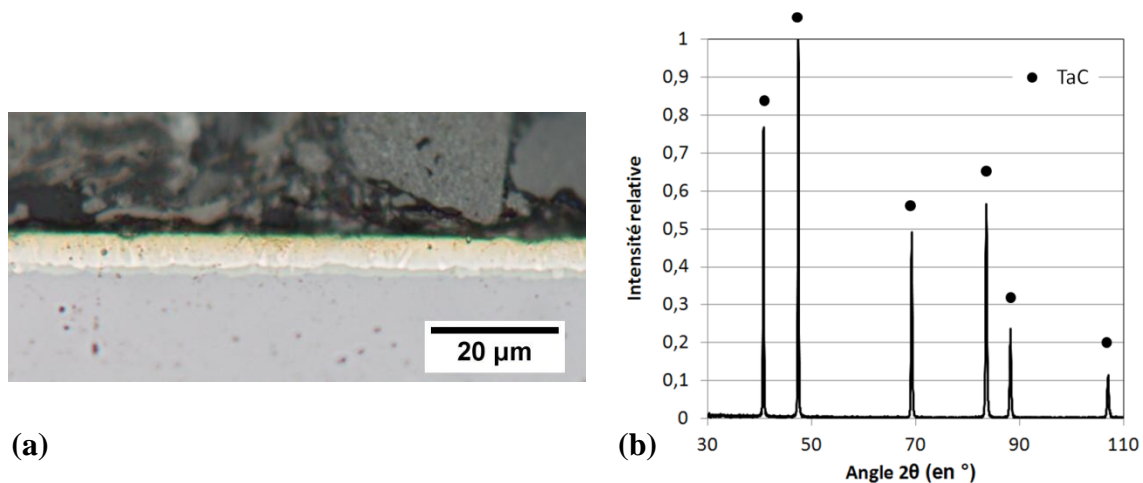


Figure 79 : Echantillon cimenté 1 h à 1600°C, état initial, (a) Micrographie optique en proche surface, finition silice colloïdale, (b) Diffractogramme de la surface (anticathode Co)

La série d'analyses suivante a été réalisée sur des échantillons cimentés 1 h, puis recuits. La série de micrographies a été réalisée afin de présenter l'évolution des couches de carbures de surface en fonction du temps de recuit.

Après une demi-heure de recuit, une troisième couche est apparue en surface (Figure 80 a). D'après l'analyse DRX (Figure 80 b), il s'agit de Ta<sub>2</sub>C (fiche JCPDS 32-1280).



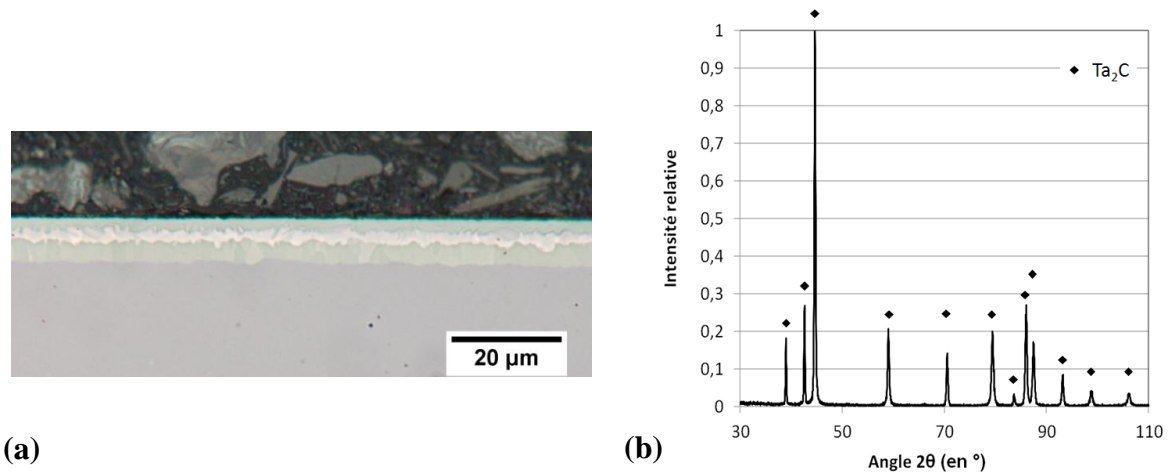


Figure 80 : Echantillon cimenté 1 h à 1600 $^\circ\text{C}$ , recuit 30 min, (a) Micrographie optique en proche surface, finition silice colloïdale, (b) Diffractogramme de la surface (anticathode Co)

Pour une heure de recuit, une seule couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$  (Figure 81 a) est présente en surface. La couche de TaC a quasiment disparu. Les deux couches de  $\text{Ta}_2\text{C}$  se sont rejointes en une seule. L'analyse DRX (Figure 81 b) confirme la présence de  $\text{Ta}_2\text{C}$  à la surface de l'échantillon.

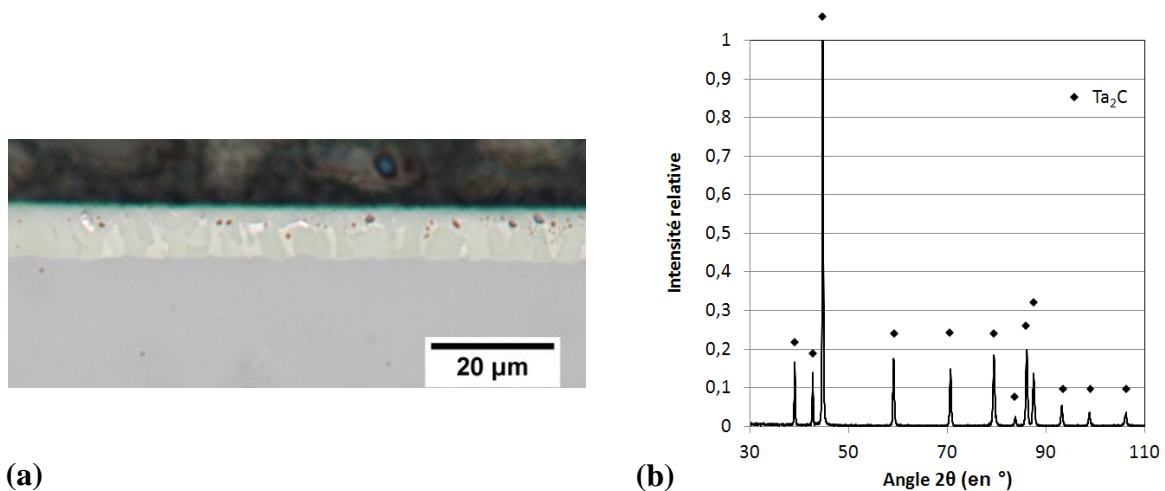


Figure 81 : Echantillon cimenté 1 h à 1600 $^\circ\text{C}$ , recuit 1 h, (a) Micrographie optique en proche surface, finition silice colloïdale, (b) Diffractogramme de la surface (anticathode Co)

Pour deux heures de recuit, une structure bicouche est réapparue en surface (Figure 82 a). L'analyse DRX (Figure 82 b) montre que la couche de surface est constituée de tantale. La couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$  sous-jacente est toujours présente.

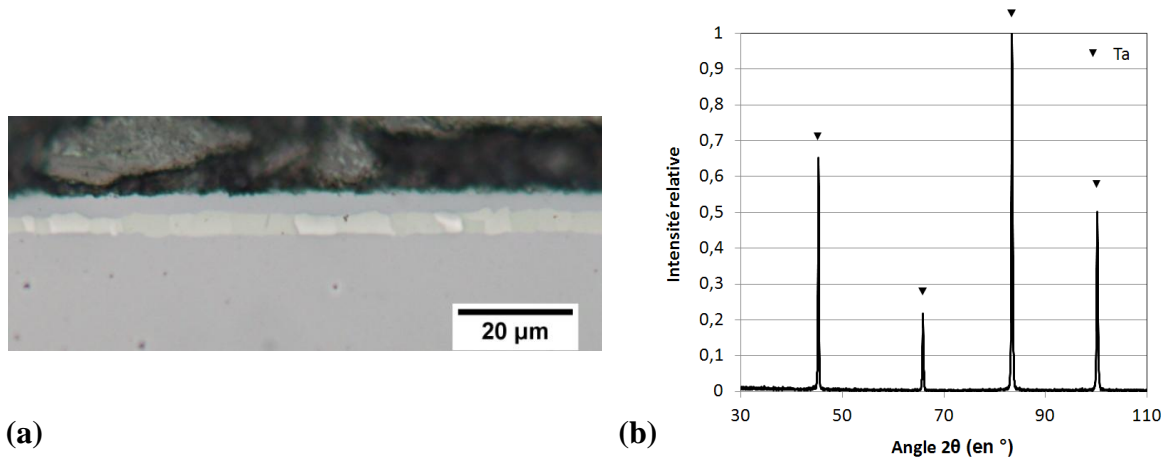


Figure 82 : Echantillon cimenté 1 h à 1600°C, recuit 2 h, (a) Micrographie optique en proche surface, finition silice colloïdale, (b) Diffractogramme de la surface (anticathode Co)

Après un recuit de six heures, la couche de  $Ta_2C$  a presque entièrement disparu (Figure 83 a). Celle-ci est constituée de quelques grains entourés par une matrice tantale. L'analyse DRX (Figure 83 b) ne confirme que la présence de tantale à la surface de l'échantillon.

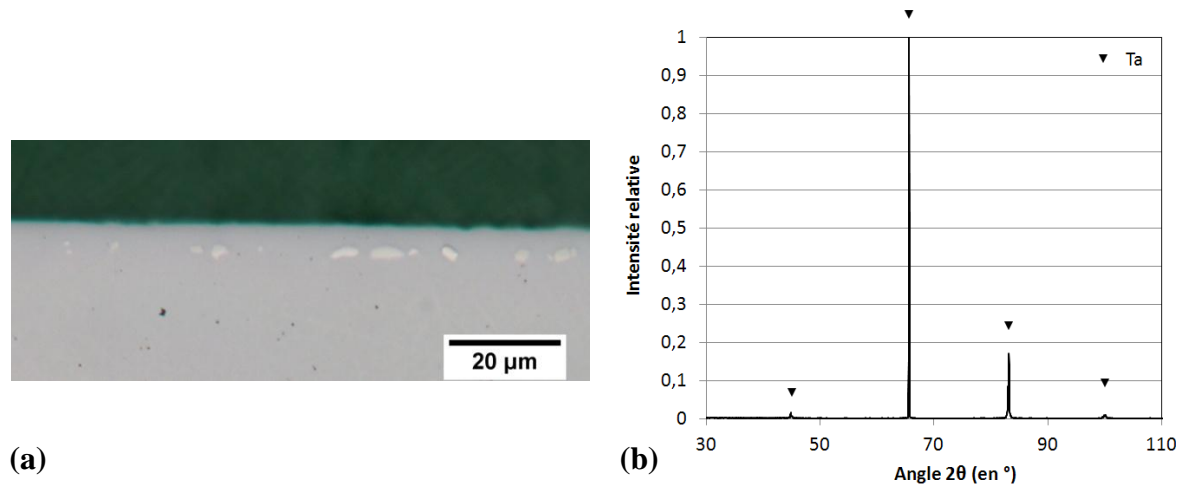


Figure 83 : Echantillon cimenté 1 h à 1600°C, recuit 6 h, (a) Micrographie optique en proche surface, finition silice colloïdale, (b) Diffractogramme de la surface (anticathode Co)

## B. Mécanismes de décomposition des couches de carbures

### 1. Diffusion du carbone des couches de carbures vers le tantale

La série de micrographies des Figure 79 à Figure 83 montre que les couches de carbures se décarburent de plus en plus avec l'augmentation du temps de recuit. Deux phénomènes sont en compétition :

- la décarburation des couches de carbures par diffusion du carbone dans le tantale,
- la décarburation des couches de carbures par perte du carbone de surface.

Les couches de carbures de tantale se décarburent tout d'abord par diffusion du carbone. La Figure 80 a) montre que pendant le recuit de 30 min, la couche de TaC a servi de source de carbone et a participé à la croissance de la couche de Ta<sub>2</sub>C sous-jacente. La Figure 84 présente un relevé des épaisseurs des couches de carbures sur les échantillons recuits. Les relevés montrent que la couche de Ta<sub>2</sub>C est passée de  $1,4 \mu\text{m} \pm 0,3$  pour l'état initial à  $5 \mu\text{m} \pm 0,7$  pour l'état recuit 30 min. Après être passé du TaC au Ta<sub>2</sub>C, le carbone diffuse dans le tantale. Ceci est prouvé par la réduction de l'épaisseur des couches de carbures entre 1 h et 2 h de recuit. En effet, l'épaisseur de la couche de Ta<sub>2</sub>C passe de  $8,6 \mu\text{m} \pm 0,3$  pour 1 h de recuit, à  $7,6 \mu\text{m} \pm 0,4$  pour la structure bicouche Ta + Ta<sub>2</sub>C (2 h de recuit). Le recul de l'interface Ta<sub>2</sub>C/Ta montre que le Ta<sub>2</sub>C est consommé par la diffusion du carbone dans le tantale. Pour le recuit de 6 h, la couche de Ta<sub>2</sub>C a disparu. La proche surface de l'échantillon n'est plus constituée que par du Ta(C) avec Ta<sub>2</sub>C aux joints de grains. Le recuit de 6 h n'est pas présenté dans la Figure 84.

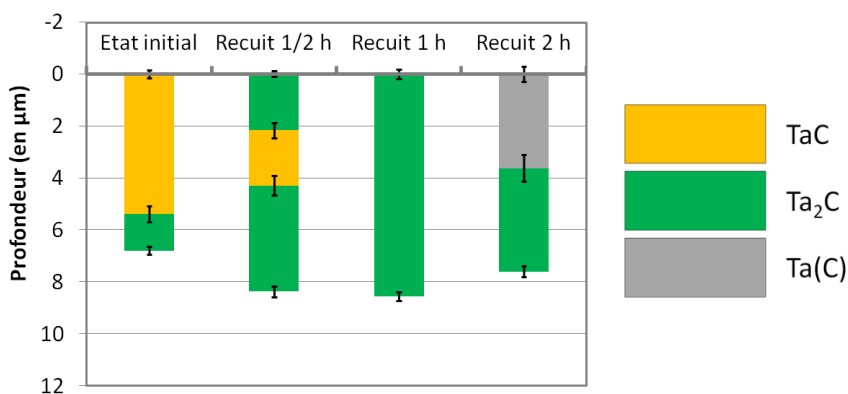


Figure 84 : Relevé des épaisseurs de couches de surface, Influence du temps de recuit sur un échantillon cémenté 1 h à 1600°C

Lors des cycles de cémentation, la croissance de la couche de TaC était soutenue par le gradient de concentration en carbone entre la surface et l'interface TaC/Ta<sub>2</sub>C. Ce gradient était dû à l'apport constant en carbone due à l'atmosphère carbonée. Lors du cycle de recuit, l'apport en carbone extérieur est supprimé. La concentration en carbone dans la couche de TaC s'homogénéise et diminue vers la valeur la plus faible possible. Cette valeur se trouve à la limite du domaine d'existence du TaC<sub>x</sub> (TaC), à la température de recuit. Cette affirmation est confirmée par les mesures de Rocher [1] sur des couches de carbures de tantale ayant subi un cycle de recuit. Pour des échantillons de Ta cémentés 18 h à 1400°C, puis recuits 12 h à la même température, le ratio C/Ta tend vers 0,7 et est homogène dans la couche de TaC à  $\pm 0,1$  près.

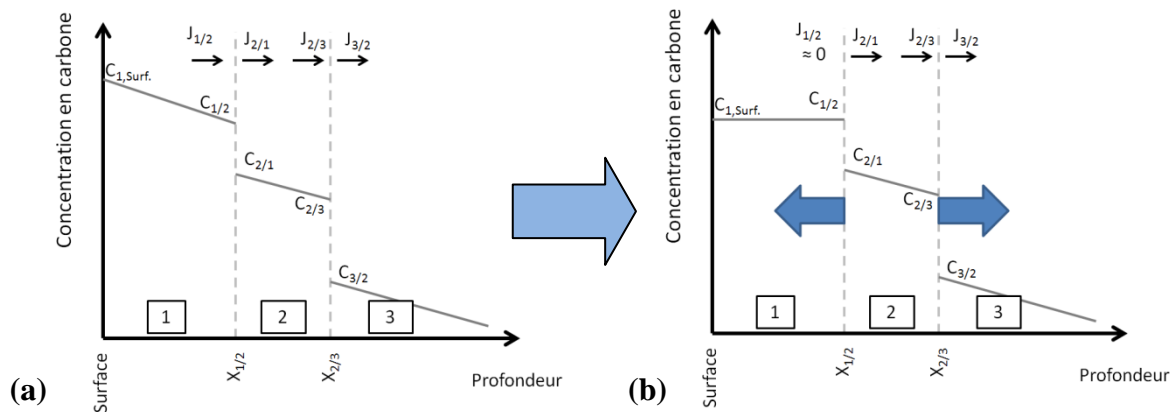


Figure 85 : Evolution des concentrations en carbone avant (a) et pendant le recuit (b), avec 1 = TaC, 2 = Ta<sub>2</sub>C et 3 = Ta, et  $J$  : flux de carbone ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $C$  : concentration en carbone (% at.), et  $X$  : position des interfaces séparant les phases (m)

La Figure 85 illustre l'impact de la suppression de l'apport extérieur en carbone sur les flux de carbone. Le gradient concentration en carbone dans la couche de TaC étant proche de 0, le flux de carbone tend également vers 0 (équation 2, chapitre 4). En revanche, la couche de TaC constituant une source de carbone, le flux de carbone dans la couche de Ta<sub>2</sub>C ne diminue pas. Le flux de carbone dans le TaC est donc inférieur au flux de carbone dans le Ta<sub>2</sub>C. Si l'on prend en compte cette affirmation et l'équation décrivant le mouvement de l'interface TaC/Ta<sub>2</sub>C (équation 3, chapitre 4), la vitesse d'avance de l'interface devient négative. Cela revient à dire que l'interface TaC/Ta<sub>2</sub>C se rapproche de la surface, ce qui est confirmé par les observations micrographiques (Figure 79 à Figure 83). Cette analyse explique la diminution de l'épaisseur de la couche de TaC.

## 2. Décarburation des couches de carbures par la surface

Une décarburation est également observée à la surface des couches de carbures. En effet, après un recuit d'une demi-heure, la partie supérieure de la couche de TaC de surface s'est convertie en Ta<sub>2</sub>C. Ce phénomène est également observé entre 1 h et 2 h de recuit. La surface de la couche de Ta<sub>2</sub>C présente pour une heure de recuit est décarburee pour être convertie en Ta pour 2 h de recuit.

Afin d'identifier l'origine de ce phénomène, une revue de la littérature a été réalisée sur le sujet des recuits de couches de composés carbonés ou nitrurés.

Le brevet de De Pruneda [2] présente des couches de carbures de tantale ayant subi un traitement de recuit sous vide. Lors du cycle de recuit, l'épaisseur de la couche de TaC diminue au profit de la couche de Ta<sub>2</sub>C. Cela montre que le carbone contenu dans le TaC diffuse dans la couche de Ta<sub>2</sub>C sous-jacente. Ce phénomène a été observé lors de notre étude. En revanche, la couche de TaC est restée en surface, jusqu'à ce que celle-ci disparaisse par diffusion du carbone dans le Ta<sub>2</sub>C sous-jacent. Aucune décarburation de surface n'a donc été observée.

Afin de compléter la revue de littérature concernant les recuits de couches de composés de surface, des composés autres que les carbures de tantale ont été étudiés. Une analogie entre la cémentation du tantale et la nitruration du fer peut être réalisée. En effet, le traitement de nitruration du fer provoque l'appariation de deux couches de nitrures de fer en surface, la phase  $\epsilon$  Fe<sub>2</sub>N en surface et la phase  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N sous-jacente. Liapina *et al.* [3] présentent dans une publication leurs travaux sur le recuit sous vide de couches de nitrures de fer. Lors des traitements de recuits, l'épaisseur de la couche  $\epsilon$  Fe<sub>2</sub>N (la plus riche en azote) diminue au profit de la couche de  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N. Ceci est due à la diffusion de l'azote contenue dans la couche  $\epsilon$  Fe<sub>2</sub>N vers la couche sous-jacente  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N. De plus, la couche  $\epsilon$  reste en surface jusqu'à disparition totale de cette couche.

Ces deux exemples [2, 3] tendent à montrer que lors d'un recuit d'une structure bicouche constituée de composés carbonés ou nitrurés, la couche la plus riche en éléments diffusants reste en surface et diminue d'épaisseur jusqu'à disparition complète. Cela signifie que la décarburation de surface observée dans notre étude ne serait pas naturelle et serait causée par un élément extérieur.

La littérature montre plusieurs cas où la décarburation du TaC a été observée. Les causes de décarburation sont :

- une chauffe sous gaz inerte [4],
- une chauffe sous atmosphère décarburente [5, 6].

Kempton *et al.* [4] ont chauffé du TaC<sub>0,95</sub> sous un 1 atm de He. Un chauffage de 8 heures à 3000°C provoque une décarburation jusqu'à TaC<sub>0,9</sub>. Cette décarburation est due à l'augmentation de la pression de vapeur saturante de carbone. La décarburation observée dans notre étude est beaucoup plus importante que celle observée dans cette publication. De plus, la température est beaucoup plus faible dans notre étude, ce qui diminue grandement la pression de vapeur saturante du carbone [7]. La mise sous vide des échantillons de tantale cémentés ne semble pas être la cause de la décarburation de surface.

La présence d'oxygène dans le vide primaire semble être la cause la plus probable. La publication de Szökefalvi-Nagy *et al.* [5] est une étude sur la décarburation de carbures de métaux réfractaires par une faible pression d'oxygène (entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-3</sup> mbar). Le mécanisme suivant explique la décarburation des carbures de surface :

La première étape est la réaction de l'oxygène avec le carbone des carbures pour former du CO, selon la réaction suivante :



Avec M le métal réfractaire

Une couche de métal est formée en surface. Le carbone des carbures de surface diffuse au travers de la couche de métal pour alimenter la réaction. En parallèle, le métal formé réagit aussi avec l'oxygène pour former des molécules de d'oxydes volatiles, suivant la réaction suivante :



Cette réaction d'oxydation entraîne donc une perte de métal. Ces réactions sont également décrites dans une publication plus ancienne de Fromm *et al.* [6]. D'autres publications confirment la volatilité du TaO et du TaO<sub>2</sub> sous hautes températures. Inghram *et al.* [8] ont étudié le dégagement gazeux d'un mélange de poudres de Ta et de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entre 1727 et 2027°C. Ce dégagement est constitué de TaO et de TaO<sub>2</sub>. La pression partielle de ces espèces est estimée à 2,8.10<sup>-4</sup> mbar de TaO et 6,9.10<sup>-4</sup> mbar de TaO<sub>2</sub> pour une température de 1746°C. Les pressions partielles de ces oxydes de tantale ainsi que du tantale métal sont également

mentionnées dans la publication d'Ono *et al.* [9]. A 1527°C, la pression partielle du TaO est de  $4,5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $1,4 \cdot 10^{-5}$  mbar pour le TaO<sub>2</sub> et de  $5,6 \cdot 10^{-11}$  mbar pour le Ta. D'ailleurs, une autre publication de Fromm [10] souligne que les pertes de masse par sublimation de métaux réfractaires tels que le Ta peuvent être diminuées par une forte pression de gaz inerte. Cependant, le gaz doit être très pauvre en O<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O, du fait que ces espèces favorisent la formation d'oxydes volatiles.

L'évaporation des couches d'oxydes de tantale explique pourquoi aucune couche de ce type n'a été détectée par DRX lors de notre étude.

La présence d'hydrogène dans le vide primaire a également été envisagée pour expliquer la décarburation de surface. Zee *et al.* [11] ont chauffé une série de carbures réfractaires entre 850°C et 1600°C sous 1 atm d'hydrogène. Le TaC n'a subi qu'une faible perte de masse sans transformation de phase, contrairement au WC, dont la surface se convertit en W pur. La présence d'hydrogène ne semble donc pas être une cause possible de décarburation.

L'étude bibliographique tend donc à montrer que c'est la présence d'oxygène dans l'atmosphère de l'enceinte durant le recuit qui serait responsable de la décarburation de surface observée sur les couches de carbures de tantale. Lors des traitements de recuit, une double enceinte en tantale a été utilisée pour protéger les échantillons de l'atmosphère carburante du four de traitement. Le but de cette enceinte est de constituer un piège à carbone pour éviter que l'atmosphère carburante du four de traitement ne vienne se déposer sur les échantillons à recuire. Entre chaque traitement, cette enceinte a été décapée par sablage, afin de retirer un maximum de carbone piégé en surface. Ce sablage est suivi d'un nettoyage à l'eau dans un bac à ultrasons, puis un rinçage à l'éthanol. Il est envisageable qu'une pollution à l'eau ou à l'éthanol de l'enceinte de protection soit responsable de la décarburation de surface des échantillons de tantale.

## **C. Etude de la cinétique de décomposition des couches de carbures**

### **1. Analyses des mesures d'épaisseurs de couches**

Les mesures de toutes les épaisseurs de couches de carbures sont reportées dans la Figure 86.

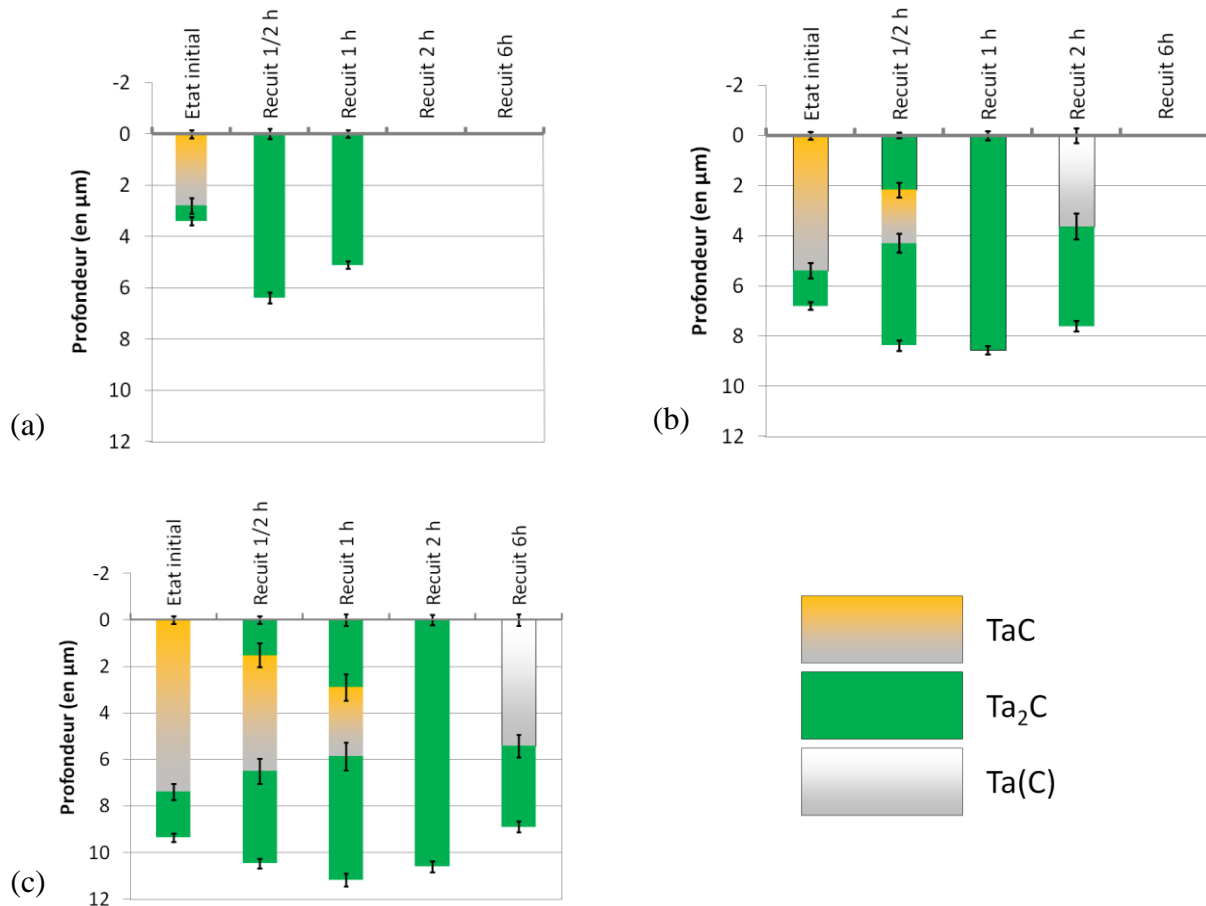


Figure 86 : Influence des temps de recuits sur des échantillons de tantale cémentés pendant (a) 20 min, (b) 1 h, et (c) 2 h, le tout à 1600°C

L'analyse des mesures montre que plus l'épaisseur initiale des couches de carbures est importante (donc le temps de cémentation), plus le temps de recuit doit être long pour faire disparaître totalement ces couches en surface. Aucune décarburation n'a été constatée pour les échantillons cémentés 20 min. Tous les traitements de recuits ont été réalisés en une fois. Les échantillons cémentés 20 min, 1 h et 2 h, ont donc été recuits dans les mêmes conditions. Pour les échantillons cémentés 1 h et 2 h, la décarburation de surface a été constatée dès la première ½ h de recuit.

Toutefois, la décarburation de surface a été constatée sur les échantillons cémentés 1 h et 2 h, par la présence de structures intermédiaires, tels que les couches Ta<sub>2</sub>C/TaC/Ta<sub>2</sub>C ou Ta/Ta<sub>2</sub>C. Il est possible que ces structures intermédiaires aient également existées pour les échantillons cémentés 20 min, mais la décarburation plus rapide pour ces échantillons n'a pas permis de mettre en évidence de telles structures.



Des mesures d'épaisseurs de la couche de TaC, en fonction du temps de recuit, sont présentées dans la Figure 87.

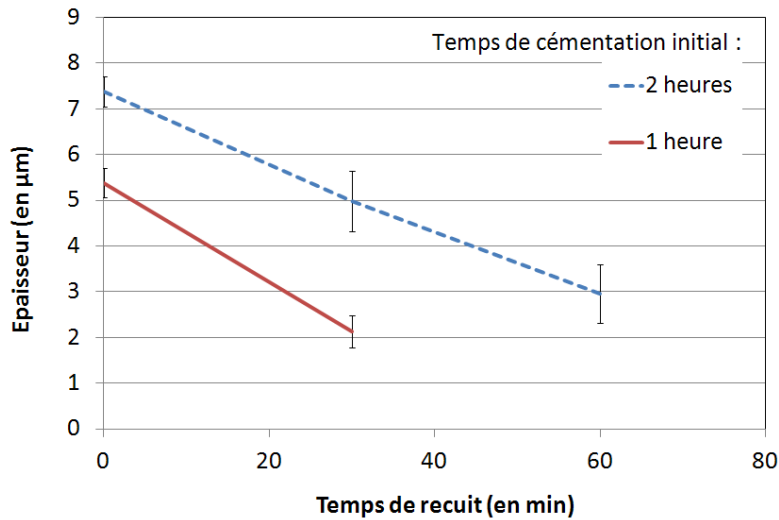


Figure 87 : Mesures d'épaisseurs de la couche de TaC, en fonction du temps de recuit

Ces mesures d'épaisseurs permettent d'avoir une idée de la vitesse de disparition de cette couche sous l'effet du traitement de recuit. La vitesse de dissolution de cette couche est caractérisée par les deux phénomènes de décarburation du TaC, à savoir : la diffusion du carbone du TaC vers le substrat Ta et la décarburation de surface. Une vitesse de dissolution de la couche de TaC a été calculée en ajustant une droite sur les mesures d'épaisseurs de TaC. Le coefficient directeur de la droite est le taux de dissolution.

	Cémentation initiale	
	1 h	2 h
Taux de dissolution (en µm/min)	0,109 ± 0,001	0,074 ± 0,005

Tableau 17 : Taux de dissolution de la couche de TaC

## 2. Discussion sur la croissance de la couche de Ta<sub>2</sub>C

La décomposition de la couche de TaC provoque la croissance des couches de Ta<sub>2</sub>C adjacentes. Des mesures d'épaisseurs de couches de carbures globales ont été réalisées. Des mesures de position de cette interface (par rapport à la surface) ont été reportées pour des

essais de cémentation et des essais de cémentation + recuit. Ces mesures sont présentées dans la Figure 88.

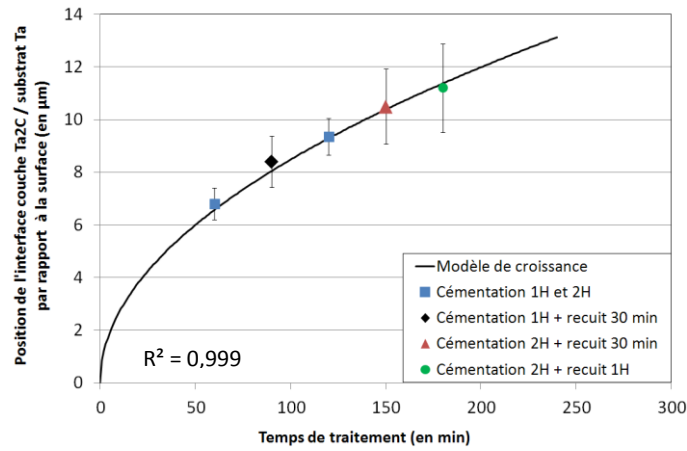


Figure 88 : Epaisseur totale des couches de carbures contenant du TaC en fonction de la durée de traitement : cémentation ou cémentation + recuit, température de traitement : 1600°C

Dans les mesures d'épaisseurs de couches de carbures globales présentées dans la Figure 88, toutes les couches contenaient du TaC. On remarque que quelque soit le type de traitement (cémentation ou cémentation + recuit), l'interface Ta<sub>2</sub>C/Ta suit la même courbe de croissance parabolique. Cela signifie que le déplacement de cette interface est uniquement dépendant du flux de carbone provenant de la couche de TaC, que l'on soit en phase de cémentation ou en phase de recuit.

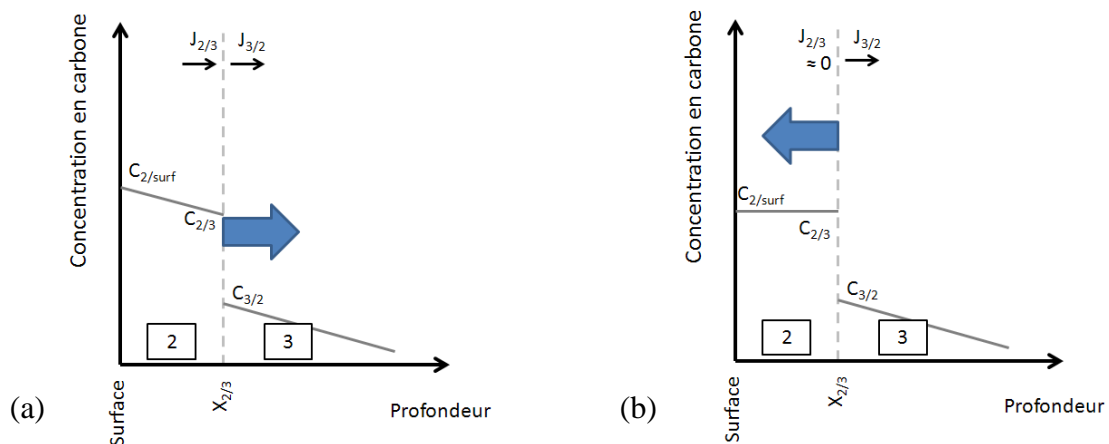


Figure 89 : Evolution des concentrations en carbone de la couche de Ta<sub>2</sub>C au moment de la disparition de la couche de TaC (a) et après (b), avec 2 = Ta<sub>2</sub>C et 3 = Ta, et  $J$  : flux de carbone ( $m^2/s$ ),  $C$  : concentration en carbone (% at.), et  $X$  : position des interfaces séparant les phases (m)

Lorsque la couche de TaC disparaît complètement (Figure 89 a), la couche de Ta<sub>2</sub>C n'a plus de source de carbone. La concentration en carbone s'homogénéise alors, ce qui diminue le flux de carbone au sein de cette couche (Figure 89 b). Au niveau de l'interface Ta<sub>2</sub>C/Ta, le flux de carbone dans le tantale est toujours positif et dirigé vers le cœur de l'échantillon. Le carbone contenu dans le Ta<sub>2</sub>C diffuse alors dans le tantale. L'épaisseur de la couche de Ta<sub>2</sub>C diminue alors, ce qui provoque le recul de l'interface Ta<sub>2</sub>C/Ta vers la surface.

#### D. Transformations de phase du TaC

Durant la phase de recuit, la couche de TaC semble subir une transformation de phase. Une structure lamellaire a été relevée dans la couche de TaC sur la micrographie d'un échantillon cimenté 2 h, recuit 1/2 h, le tout à 1600°C. De Pruneda a exposé dans un brevet [2] des travaux présentant des structures recuites d'échantillons de tantale cimentés à 1600°C avec un mélange méthane + argon. Sur un échantillon de tantale cimenté 6 h et recuit 9 h, des structures lamellaires sont également visibles en surface, dans la couche de TaC.

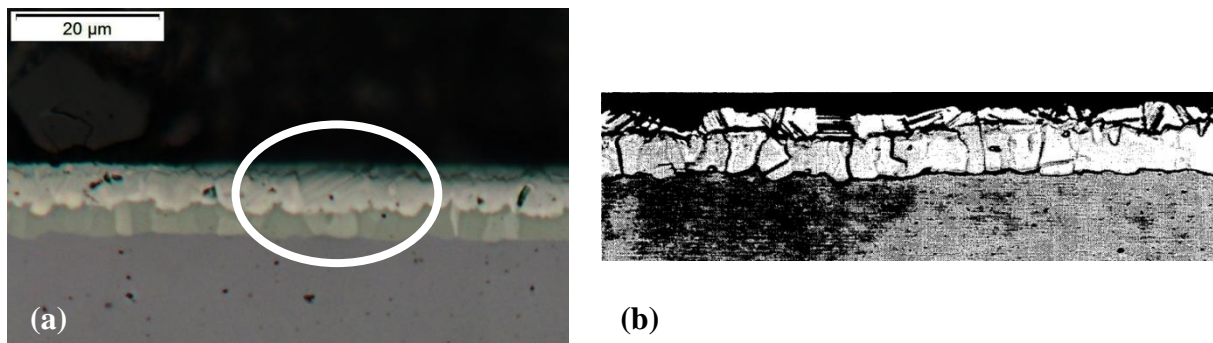


Figure 90 : (a) Echantillon de tantale cimenté 2 h, recuit 1/2 h, structure lamellaire entourée, (b) Echantillon de tantale cimenté 6 h, recuit 9 h [2]

Le couple de diffusion Ta/TaC a été étudié par Morris *et al.* [12]. De la poudre de Ta et de TaC a été mis en contact et fritté par HIP (Hot Isostatic Pressing). Après frittage, le Ta et le TaC apparaissent sous forme de grains équiaxes. Des structures de transition sont apparues entre le Ta et le TaC, notamment du Ta<sub>2</sub>C, également équiaxe. Entre le TaC initial et le Ta<sub>2</sub>C, il apparaît des grains équiaxes de TaC avec une structure lamellaire. Une analyse MET de cette structure montre que les lamelles sont constituées de Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Cette phase d'équilibre apparaît uniquement lorsque du TaC et du Ta<sub>2</sub>C sont en contact pendant plusieurs heures ou

au cours d'un recuit. Lors du recuit des couches de carbures, les couches de TaC et de Ta<sub>2</sub>C sont en contact. Il est donc possible que du Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> apparaisse dans la couche de TaC décarburée.

## II. Evolution des couches de précipités de Ta<sub>2</sub>C

L'influence du traitement sur les couches de précipités de Ta<sub>2</sub>C a également été étudiée. Des observations micrographiques ainsi que des mesures d'épaisseurs de couches ont été réalisées. Des analyses d'images ont été effectuées sur les micrographies afin d'avoir une idée de la répartition des précipités dans la couche. Les micrographies de la Figure 91 et de la Figure 93 présentent des surfaces attaquées avec le mélange HF/HNO<sub>3</sub>.

### A. Morphologie de la couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C après recuit

Une comparaison entre deux couches de précipités avant (Figure 91 a) et après un traitement de recuit (Figure 91 b) est présentée ci-dessous :

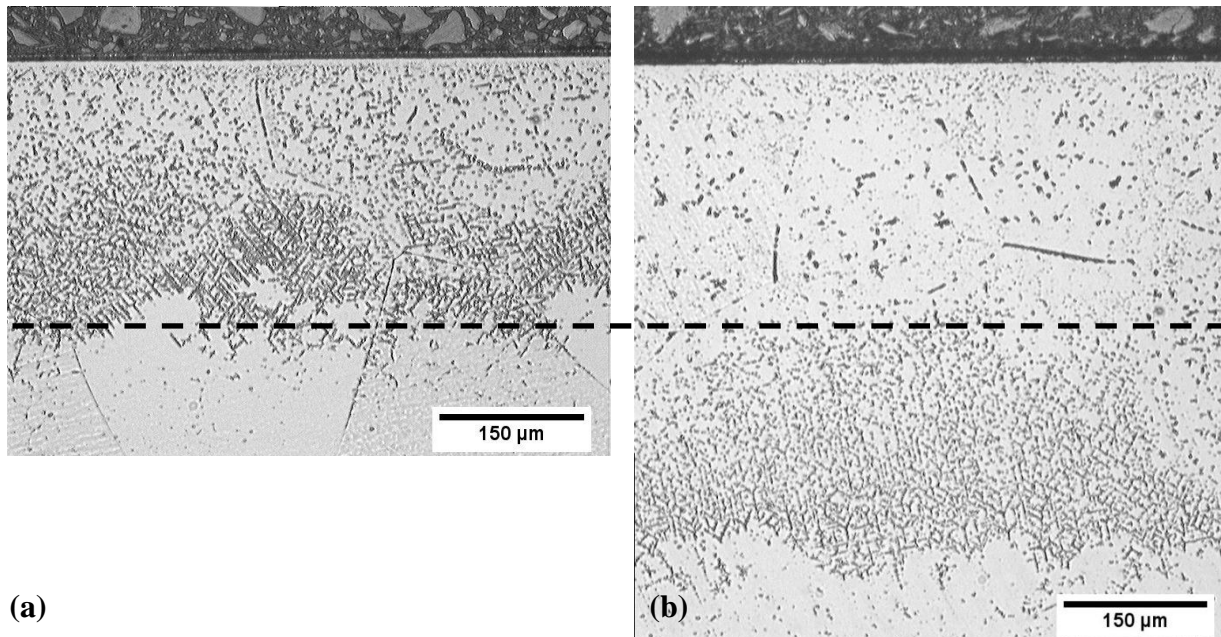


Figure 91 : Comparaison de deux couches de précipités de Ta<sub>2</sub>C, à gauche : Echantillon cimenté 1 h à 1600°C, à droite : Echantillon cimenté 1 h + recuit 1 h

Le traitement de recuit a provoqué des changements dans la couche de précipités de  $Ta_2C$ . On observe :

- une augmentation de l'épaisseur de la couche de précipités,
- une répartition plus hétérogène dans la couche recuite de précipités de  $Ta_2C$ .

Une analyse d'images a été réalisée sur des micrographies d'échantillons cimentés 1 h et avec différents temps de recuit. La mesure de la répartition des piqûres d'attaques dues aux précipités de  $Ta_2C$  en fonction de la profondeur a été présentée dans la Figure 92.

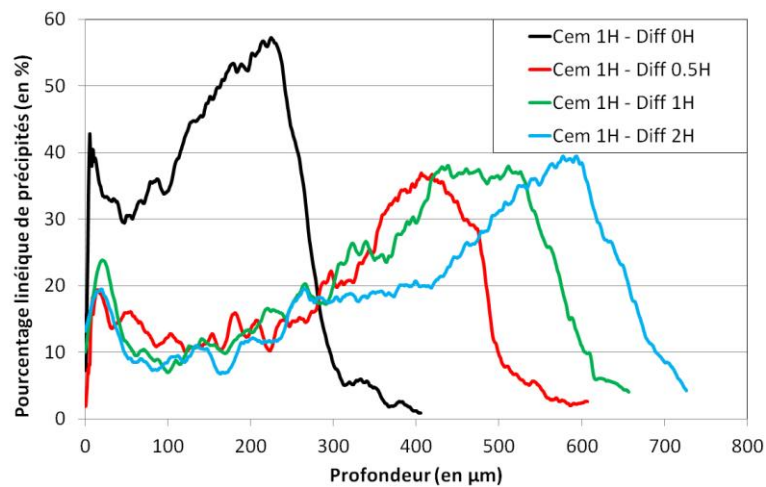


Figure 92 : Mesure de la densité linéique apparente de précipités de  $Ta_2C$ , Comparaison entre un échantillon cimenté et des échantillons cimentés + recuits

La Figure 92 montre une différence entre l'échantillon cimenté et les échantillons cimentés et recuits. Dans l'échantillon cimenté 1 h, le pourcentage de précipités de  $Ta_2C$  varie entre 30 et 57 % puis chute brutalement entre 225  $\mu m$  et 300  $\mu m$ . Cette chute représente la limite entre la couche de précipités de  $Ta_2C$  et la matrice tantale. Pour les échantillons cimentés et recuits, la répartition des couches de précipités de  $Ta_2C$  présente un creux entre la surface et 300  $\mu m$ . Celle-ci augmente ensuite entre 35 % et 40%, puis diminue brutalement, marquant la limite entre la couche de précipités de  $Ta_2C$  et la matrice Ta. L'épaisseur des couches de précipités augmentent avec le temps de recuit. Les mesures d'épaisseurs de couches de précipités de  $Ta_2C$  sont présentées plus loin dans ce chapitre sur la Figure 94.

Une coïncidence entre le pic de concentration en précipités sur échantillon cimenté et le creux de concentration sur échantillons cimentés et recuit a été remarquée. Cette coïncidence est également visible sur les micrographies présentées en Figure 91. En effet, l'épaisseur de la couche de précipités de  $Ta_2C$  sur l'échantillon cimenté (Figure 91 a) correspond à l'épaisseur

de la zone de précipitation réduite sur la couche de précipités de  $Ta_2C$  de l'échantillon cémenté et recuit (Figure 91 b).

La cause de cette coïncidence est liée au mécanisme de germination des précipités de  $Ta_2C$  apparaissant en cours de refroidissement. Dahmen *et al.* [13] montrent que la précipitation du  $Ta_2C$  est liée à la présence de lacunes. Le processus de précipitation est expliqué dans le chapitre 4. Au cours de la formation des précipités de  $Ta_2C$ , les lacunes sont consommées dans le processus. Si l'on prend en compte ce paramètre, la morphologie de la couche de précipités après recuit peut s'expliquer de la façon suivante.

Après un premier cycle de cémentation, le cycle de refroidissement provoque la précipitation du  $Ta_2C$  à partir du tantale sursaturé en carbone présent dans le substrat. Au cours de cette précipitation, les lacunes présentes initialement dans le substrat sont consommées. Pendant le cycle de recuit, les précipités se dissolvent dans la matrice tantale. Les couches de carbures de surface se dissolvent également et continuent de fournir du carbone dans le substrat tantale, lequel continue de diffuser plus en profondeur. Lors du refroidissement marquant la fin du cycle de recuit, des précipités de  $Ta_2C$  apparaissent en profondeur, du fait de l'enrichissement de la matrice tantale en carbone, et du fait de la présence de lacunes. En revanche, dans la zone où les lacunes ont été consommées par la première précipitation du  $Ta_2C$  (couche de précipités apparue après cémentation), très peu de précipités de  $Ta_2C$  peuvent apparaître. Ceux-ci n'apparaissent qu'aux joints de grains. Cela explique pourquoi la zone dépourvue de précipités après recuit correspond à la première couche de précipités, après cémentation.

Ce principe pourrait être utilisé afin de concentrer le carbone dans les joints de grains de tantale. Un échantillon de tantale pourrait être cémenté jusqu'à saturation de la matrice tantale en carbone. Cet échantillon est refroidi pour provoquer l'apparition de précipités de  $Ta_2C$  dans la matrice tantale. Ensuite, un traitement de recuit est appliqué sur cet échantillon. Les lacunes de la matrice tantale ayant été quasiment toutes consommées lors du premier refroidissement, la précipitation intergranulaire est considérablement réduite. Il devrait en résulter un accroissement de la concentration en carbone au niveau des joints de grains et une possible sursaturation de la matrice tantale au cœur des grains. Le temps de recuit pourrait être adapté afin de faire coalescer les précipités de  $Ta_2C$  dans les joints de grain de la matrice tantale. Ce point a été abordé par Axler [14]. Celui-ci sature des échantillons de tantale en carbone par cémentation, à 1800°C. Il élimine ensuite les couches de carbures par usinage. Les précipités de  $Ta_2C$  présents dans la matrice Ta sont ensuite dissous par un recuit à 1800°C. Les

échantillons sont ensuite trempés rapidement, puis revenus. La taille des précipités varie de 1  $\mu\text{m}$  pour 2 h de revenu à 1200°C, jusqu'à 8  $\mu\text{m}$  pour 32 h de revenu à 1400°C.

## B. Croissance des couches de précipités de $\text{Ta}_2\text{C}$ sous recuit

### 1. Mesures d'épaisseurs de couches de précipités

La morphologie de la couche de  $\text{Ta}_2\text{C}$  après recuit a pu être expliquée à l'aide de la littérature [13]. L'influence du traitement de recuit sur la croissance des couches de précipités a également été étudiée.

La Figure 93 présente deux couches de précipités de  $\text{Ta}_2\text{C}$ . La micrographie de la Figure 93 a) présente une couche de précipités issus d'un essai de cémentation de 4 heures, à 1600°C. La Figure 93 b) présente une couche de précipités issue d'un essai de cémentation d'une heure, suivi d'un recuit également d'une heure, le tout à 1600°C.

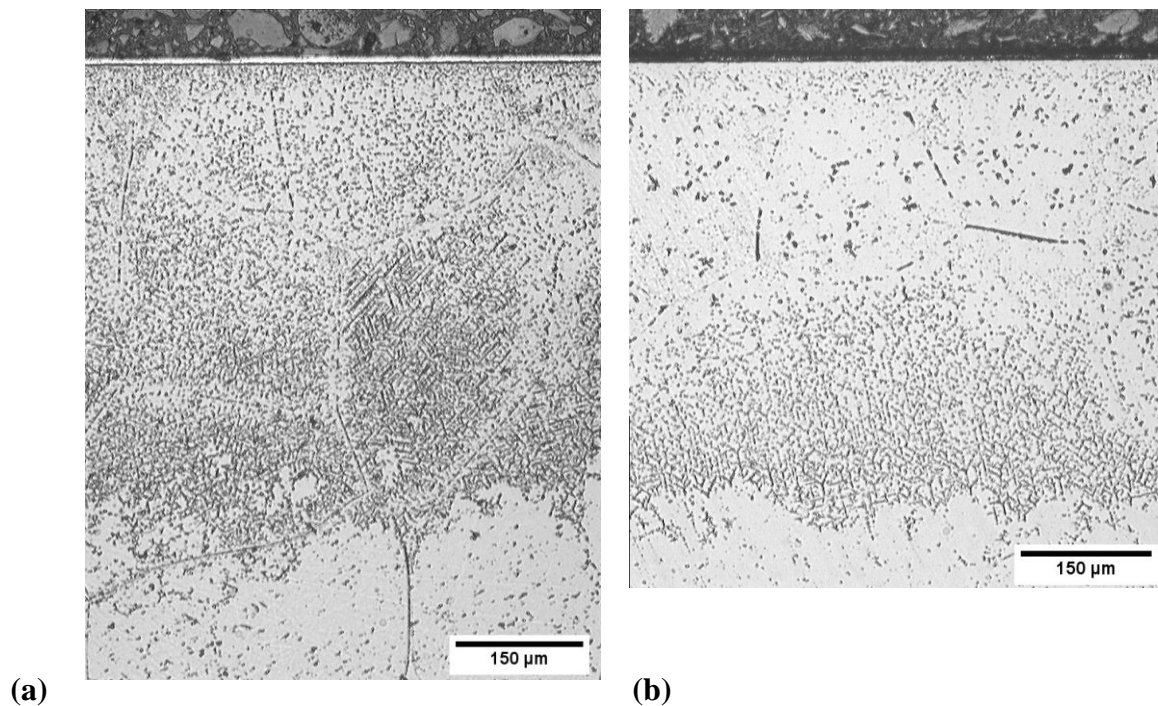


Figure 93 : Comparaison de deux couches de précipités de  $\text{Ta}_2\text{C}$ , à gauche : Echantillon cémenté 4H à 1600°C, à droite : Echantillon cémenté 1 h + 1 h de recuit

Ces deux micrographies montrent que l'épaisseur de la couche de précipités est équivalente entre un échantillon cémenté 4 h et un échantillon cémenté 1 h et recuit 1 h. Il est donc possible que le traitement de recuit provoque une accélération de la croissance de la couche de

précipités. Une comparaison a été réalisée entre les épaisseurs de couches de précipités obtenues par cémentation et par cémentation + recuit. Ces mesures sont présentées dans la Figure 94. Certains essais ont conduit à la saturation complète de la matrice tantale en précipités de  $Ta_2C$ . Ceux-ci ne permettent pas d'étudier la croissance de la couche de précipités de  $Ta_2C$  et ne sont pas présentées dans la Figure 94.

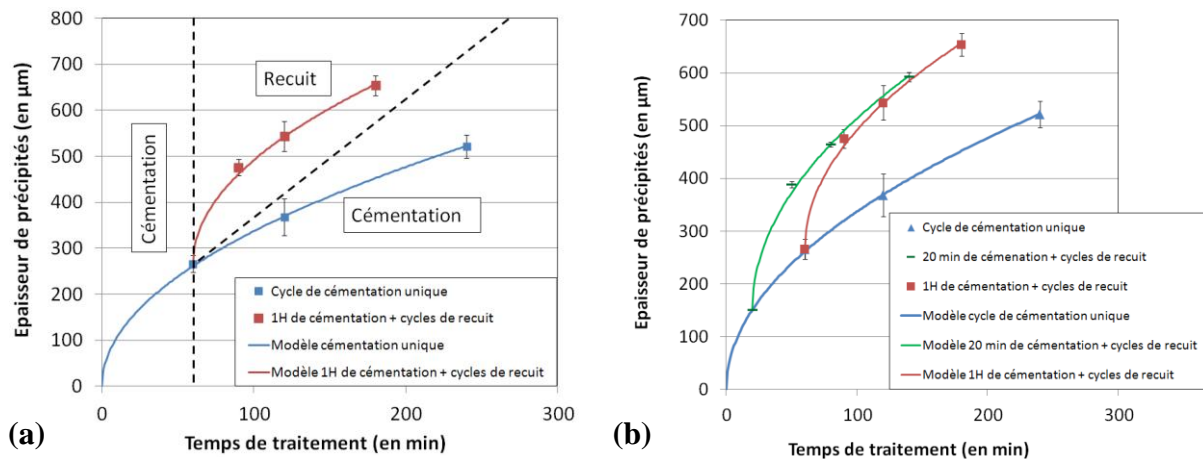


Figure 94 : (a) Evolution de l'épaisseur de couche de précipités en fonction du temps de cémentation et du temps de recuit, (b) Comparaison de cinétiques de croissance de couches de précipités, entre des essais de cémentation uniques (courbe bleue) et de essais de cémentation + recuit ( $t_{cem} = 20$  min : courbe verte,  $t_{cem} = 1$  h courbe rouge)

La Figure 94 a) présente les cinétiques de croissance de la couche de précipités pour :

- des traitements de cémentation uniques (avec 1 h, 2 h et 4 h de cémentation),
- un traitement de cémentation d'un 1 h et plusieurs temps de recuits (30 min et 1 h et 2 h).

Cette figure montre que la réalisation d'un traitement de recuit après un cycle de cémentation accélère la croissance de la couche de précipités, par rapport à des traitements de cémentation seuls. La Figure 94 b) montre que cette accélération est également constatée pour les échantillons cimentés 20 min. Une convergence des cinétiques de croissance de la couche de précipités est également observée.



## 2. Hypothèses sur la cinétique de croissance des couches de précipités de $Ta_2C$ sous recuit

Ce comportement peut s'expliquer par la précipitation du  $Ta_2C$  après le cycle de cémentation et par l'évolution des flux de carbone dans la matrice tantale. Lors d'un cycle de cémentation, la croissance parabolique de la couche de précipités est due à la diminution du flux de carbone dans le tantale en cours de traitement. Selon la première loi de Fick (équation 2), le flux de carbone entre deux points est piloté par trois paramètres :

- le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale,
- la différence de concentration entre les deux points,
- la distance entre ces deux points.

Si l'on considère deux points dans la matrice tantale (Figure 95), entre l'interface couche  $Ta_2C$ / substrat Ta (point A) et un point dans la matrice tantale avec  $\%C = 0$  (point B), la concentration en carbone est égale à :

- point A : la limite de solubilité du carbone dans le tantale [15],
- point B : 0 %.

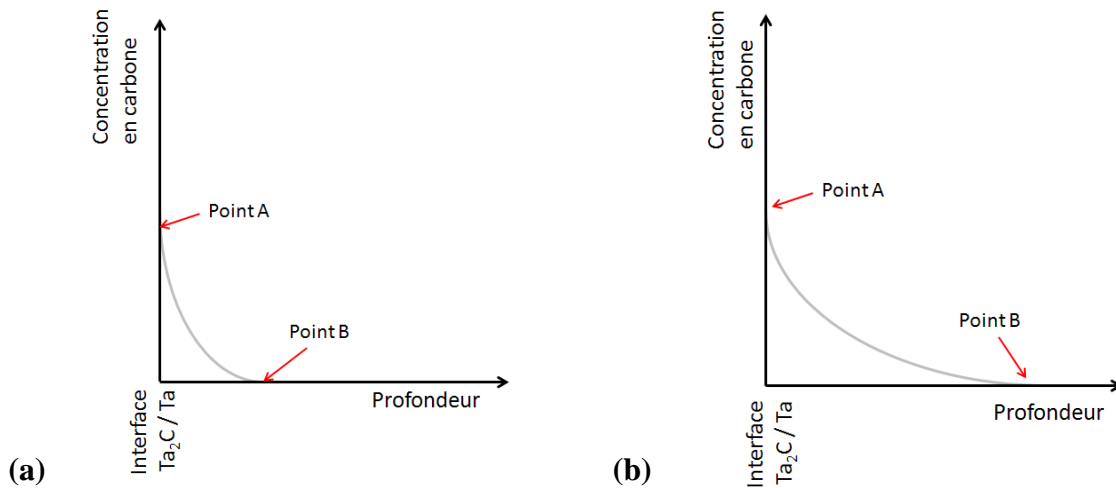


Figure 95 : Evolution de la concentration en carbone dans la matrice tantale au cours d'un cycle de cémentation, pour un temps de traitement  $t_1$  (a) et un temps  $t_2$  (b), avec  $t_1 < t_2$

Donc pour un échantillon non saturé en carbone, à température constante et lors d'un traitement de cémentation, les paramètres de diffusion évoluent de la façon suivante dans la matrice tantale :

- le coefficient de diffusion du carbone dans le tantale reste constant,
- la différence de concentration reste la même entre les deux points A et B,
- la distance entre ces deux points augmente avec le temps.

Au début du cycle de cémentation, le flux de carbone est élevé dans la matrice, du fait du gradient important de concentration entre la matrice et les couches de carbures de surface. Avec l'augmentation de la concentration en carbone dans le tantale, le flux de carbone diminue avec le temps, ce qui ralentit la croissance de la couche de précipités et donne cette évolution parabolique. L'accélération de la cinétique de croissance de la couche de précipités de  $Ta_2C$  implique donc une augmentation du flux du carbone dans le tantale. Cette augmentation du flux de carbone se produirait au début du cycle de recuit.

La Figure 96 montre l'évolution de la concentration en carbone dans la matrice tantale avant après refroidissement. Ces évolutions sont déduites de la littérature [16 - 18].

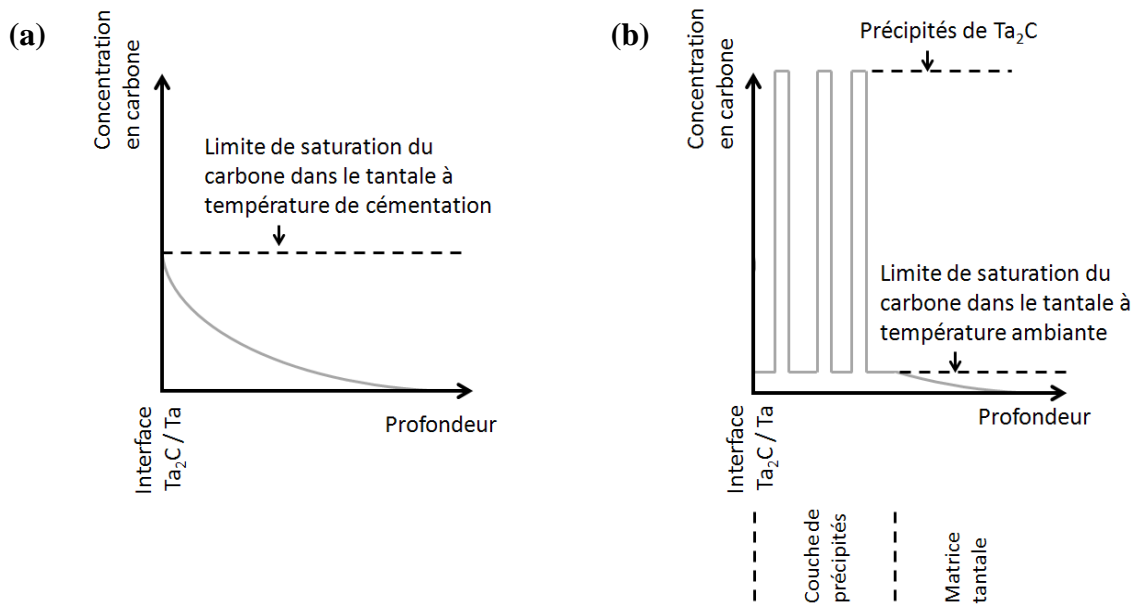


Figure 96 : Concentrations en carbone dans la matrice tantale pendant un cycle de cémentation (a) et après refroidissement (b)

Le refroidissement réalisé après cémentation provoque la précipitation du  $Ta_2C$ . Cette précipitation est provoquée par la diminution de la limite de solubilité du carbone dans le tantale. Après refroidissement, la concentration en carbone dans le tantale située dans la couche de précipités est égale à la limite de solubilité du carbone dans le tantale à température ambiante, à savoir  $5.10^{-3}$  % mass. Au début du cycle de recuit, la limite de solubilité du carbone dans le tantale réaugmente, du fait de la haute de température de recuit. Il est possible

que les précipités ne se dissolvent pas immédiatement du fait de la remontée de la limite de solubilité. La concentration en carbone dans le tantale reste donc très faible. Il est donc possible que cette forte réduction de la concentration en carbone dans la matrice augmente fortement le gradient de concentration avec les couches de carbures de surface, augmentant d'autant le flux de carbone dans la matrice. Ceci expliquerait la forte accélération de croissance constatée en début de recuit.

Une convergence des cinétiques de croissance de couches de précipités est constatée dans la Figure 94 b) pour différents temps de cémentation initiaux. La croissance de la couche de précipités est plus rapide pour 20 min de cémentation que pour 1 h de cémentation. Ceci est dû au gradient de concentration en carbone dans la matrice tantale, plus important pour 20 min de cémentation que pour 1 h de cémentation.

### **III. Conclusions**

Un des objectifs de la thèse est de maîtriser la microstructure de surface. Les essais de croissance des couches de carbures ont montré que du TaC apparaissait toujours en surface après un cycle de cémentation (dans la gamme des températures testées). Pour obtenir un carbure de tantale plus pauvre en carbone à la surface du tantale, il est nécessaire de réaliser un traitement de recuit après cémentation.

Cette étude a permis de montrer que le traitement de recuit faisait diffuser le carbone contenu dans le TaC vers la couche de Ta<sub>2</sub>C sous jacente, occasionnant dans un premier temps sa croissance, en dépit de celle du TaC. Le carbone de la couche de Ta<sub>2</sub>C diffuse également dans le substrat Ta. Lorsque la couche de TaC disparaît, la croissance de la couche de Ta<sub>2</sub>C s'interrompt. L'épaisseur de la couche de Ta<sub>2</sub>C diminue ensuite par diffusion du carbone de cette couche vers le substrat tantale. La comparaison d'épaisseurs de couches de carbures a permis de montrer que la croissance de la couche de Ta<sub>2</sub>C sous jacente est uniquement dépendante du flux de carbone venant de la couche de TaC, quelque soit le type de traitement (cémentation ou recuit). Le traitement de recuit étudié ici a également occasionné une décarburation de surface, probablement du fait d'une faible concentration de l'oxygène présent dans le vide primaire de l'enceinte.

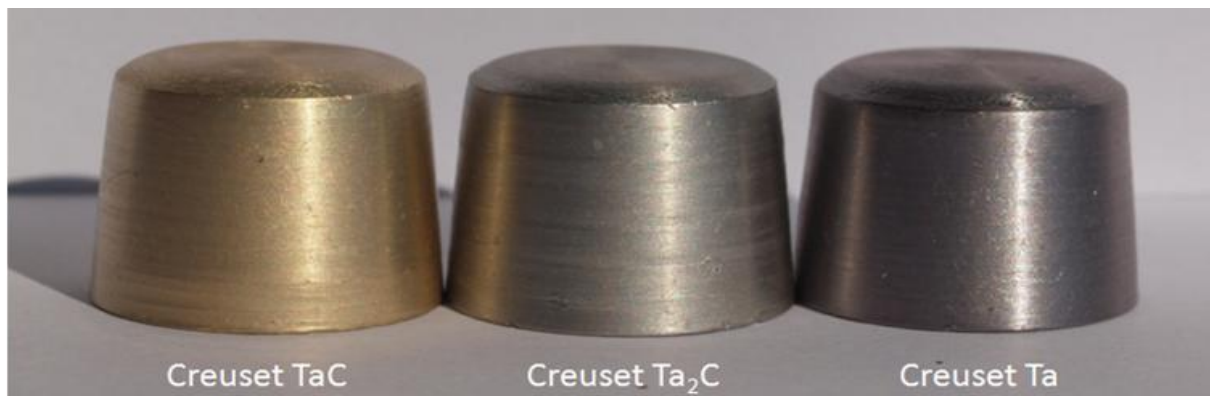
L'étude des traitements de recuit a permis d'illustrer la théorie de Dahmen [13, 19] sur la précipitation du Ta<sub>2</sub>C à partir de Ta sursaturé en carbone. En effet, celui-ci affirme que la présence de lacunes est nécessaire à la formation des précipités de Ta<sub>2</sub>C. Celles-ci sont consommées pendant la précipitation du Ta<sub>2</sub>C. Cette théorie a été vérifiée en constatant la

forte diminution de la concentration en précipités intergranulaires dans une zone où une précipitation de  $Ta_2C$  a été réalisée auparavant. De plus, il a été montré que la précipitation du  $Ta_2C$  entre cémentation et recuit, provoque une accélération de la croissance de la couche de précipités durant le cycle de recuit. Cette accélération serait due à l'action conjuguée d'une concentration très faible en carbone dans la matrice en début de recuit et d'une redissolution retardée des précipités de  $Ta_2C$  durant le cycle de recuit.

L'étude de la décomposition des couches de carbures de tantale a permis d'obtenir différents types de carbures en surface. Un des objectifs de la thèse est d'étudier le comportement de creusets cémentés dans le cadre de traitements pyrochimiques. Il s'agit de tester la tenue de différents types de carbures de tantale mis en contact avec des métaux liquides. Les essais de cémentation et de recuits ont été utilisés afin de déterminer des gammes de traitements, pour obtenir à la surface du creuset, soit du  $TaC$ , soit du  $Ta_2C$  ou du  $Ta(C)$  avec  $Ta_2C$  aux joints de grains. Les traitements suivants ont été réalisés sur pièces réelles :

- $TaC$  en surface : 1 h de cémentation à  $1600^{\circ}C$ ,
- $Ta_2C$  en surface : 1 h de cémentation à  $1600^{\circ}C$  + 2 h de recuit à  $1600^{\circ}C$ ,
- $Ta(C) + Ta_2C$  aux joints de grains : 10 min de cémentation à  $1600^{\circ}C$  + 6 h de recuit à  $1600^{\circ}C$ .

Les creusets traités sont présentés en Figure 97. L'aspect du creuset  $Ta(C) + Ta_2C$  aux joints de grains n'étant pas différent du creuset  $Ta$ , celui-ci n'est pas présenté sur la photographie ci-dessous :



*Figure 97 : Creusets avant traitement (à droite :  $Ta$ ) et après traitements*

#### IV. Références bibliographiques

- [1] M. Rocher, *Carburation d'un métal réfractaire et de ses alliages, Mécanismes et Modélisation*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, Thèse N°274TD (2002).
- [2] J. A. H. De Pruneda, *Reusable crucible for containing corrosive liquids*, Lawrence Livermore National Laboratory, Patent No. 5,383,981 (1993).
- [3] T. Liapina, A. Leineweber et E. J. Mittemeijer, *Phase Transformations in Iron-Nitride Compound Layers upon Low-Temperature Annealing: Diffusion Kinetics of Nitrogen in  $\epsilon$  and  $\gamma'$  Iron Nitrides*, Metallurgical and Materials Transactions A, **37**, pp. 319 - 330 (2006).
- [4] C. P. Kempter et M. R. Nadler, *Thermal decomposition of niobium and tantalum monocarbides*, Journal of Chemical Physics, **32**, pp. 1477 - 1481 (1960).
- [5] A. Szokefalvi-Nagy, E. Fromm et H. Jehn, *Reaction model of high temperature oxidation of refractory metal carbides at low oxygen pressures*, Zeitschrift für Metallkunde, **75**, pp. 287 - 290 (1984).
- [6] E. Fromm et H. Jehn, *Reactions of niobium and tantalum with gases at high temperatures and low pressures*, Vacuum, **19**, pp. 191 - 197 (1969).
- [7] A. L. Marshall et F. J. Norton, *Carbon Vapor Pressure and heat of Vaporisation*, Journal of the American Chemical Society, pp. 2166 - 2171 (1950).
- [8] M. G. Inghram, W. A. Chupka et J. Berkowitz, *Thermodynamics of the Ta-O System : The Dissociation Energies of TaO and TaO<sub>2</sub>*, The Journal of Chemical Physics, **27**, pp. 569 - 571 (1957).
- [9] K. Ono et J. Moriyama, *Deoxidation of High-Melting-Point Metals and Alloys in Vacuum*, Metallurgical Transactions B, **13**, pp. 241 - 249 (1982).
- [10] E. Fromm, *Reduction of metal evaporation losses by inert gas atmospheres*, Metallurgical Transactions A, **9**, pp. 1835 - 1838 (1978).
- [11] R. Zee, B. Chin et J. Cohron, *Hot hydrogen testing of refractory metals and ceramics* (1993).
- [12] R. A. Morris, B. Wang, L. E. Matson et G. B. Thompson, *Microstructural formations and phase transformation pathways in hot isostatically pressed tantalum carbides*, Acta Materialia, **60**, pp. 139 - 148 (2012).

- [13] U. Dahmen, K. H. Westmacott et G. Thomas, *A study of precipitation in interstitial alloys -I. Precipitation sequence in Ta-C alloys*, Acta Metallurgica, **29**, pp. 627 - 635 (1980).
- [14] K. Axler, *Engineered Materials for Application in severe Metallurgical Environments : Tantalum-Carbon Alloy Development* (1995).
- [15] J. S. Kirkaldy, *Diffusion in multicomponent metallic systems : III. The motion of planar interfaces*, Canadian Journal of Physics, **36**, pp. 917 - 925 (1958).
- [16] E. Fromm et U. Roy, *The high-temperature solid solubility limit of carbon in tantalum*, Journal of the Less Common Metals, **8**, pp. 73 - 75 (1965).
- [17] E. Rudy et D. P. Harmon, *Ternary Phase Equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems*, Technical report No. AFML-TR-65-2, part I, volume V (1965).
- [18] R. W. Powers et M. V. Doyle, *Carbon tantalum internal friction peak*, Journal of Applied Physics, **28**, pp. 255 - 258 (1957).
- [19] U. Dahmen, *Microstructures and phase transformations in interstitial alloys of tantalum*, Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL Paper LBL-8661 (1979).

## Conclusion générale

Les objectifs de cette thèse étaient de comprendre et d'analyser les phénomènes mis en jeu lors de la cémentation du tantale, afin de maîtriser la structure de surface du tantale cémenté. Pour cette étude, la technique de la cémentation basse pression a été utilisée.

La revue bibliographique du diagramme de phase Ta/C a démontré l'existence de deux carbures de tantale principaux : Le TaC et le Ta<sub>2</sub>C. Sous certaines conditions particulières, d'autres types de carbures peuvent apparaître. Le Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> apparaît uniquement en présence de TaC et de Ta<sub>2</sub>C et avec des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. Le Ta<sub>6</sub>C<sub>5</sub> est une structure d'équilibre obtenue à partir de TaC sous stœchiométrie. Les diagrammes de phase les plus récents prévoient également l'existence d'une phase tantale avec du carbone en solution solide, le Ta(C). Au cours d'un refroidissement, la limite de solubilité du carbone dans le tantale diminuant avec la température, du Ta<sub>2</sub>C est susceptible de précipiter à partir de Ta(C) sursaturé en carbone. Il en résulte une structure associant une matrice Ta saturé en carbone et des précipités de Ta<sub>2</sub>C inter et intragranulaires. L'étude bibliographique a également permis de préciser le domaine de solubilité du carbone dans le tantale jusqu'à l'ambiante. En effet, les basses températures sont peu abordées dans la littérature sur la cémentation du tantale.

Certains carbures de tantale tels que le TaC et le Ta<sub>2</sub>C peuvent exister sur une large plage de compositions. Selon la concentration en carbone, certaines propriétés du TaC peuvent évoluer, telles que le paramètre de maille ou la dureté. Ces variations de propriétés peuvent être utilisées pour déterminer la concentration en carbone dans les carbures.

Les phénomènes de diffusion étant prépondérants dans la cémentation du tantale, une revue de littérature des coefficients de diffusion du carbone dans le tantale et ces carbures a été réalisée. Les études ayant été réalisées sur plusieurs plages de températures, celles-ci ont permis de balayer un domaine en températures très large, entre 1200°C et 2745°C.

Il existe 3 grandes familles de procédés de cémentation du tantale : la cémentation en bac, la cémentation atmosphérique et la cémentation basse pression. La cémentation en bac ne permet pas de cémenter des pièces de géométries complexes et la cémentation atmosphérique a l'inconvénient d'utiliser des mélanges de gaz. La cémentation basse pression a été choisie pour sa faculté à cémenter efficacement des pièces de géométries complexes et pour sa simplicité d'exécution.

L'étude de la cémentation basse pression du tantale nécessite l'utilisation d'un four de traitement thermochimique. Celui-ci a été présenté, ainsi que la procédure complète de traitement. Le matériel et la procédure spécifique aux essais de recuits sous vide ont également été présentés. Les techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse ont été décrites. L'EBSD a notamment été utilisé pour caractériser les orientations cristallographiques des carbures de tantale.

L'étude sur les mécanismes de croissance des couches de carbures a permis de mettre en évidence l'influence du flux de carbone sur les microstructures de surface. Pour une très faible valeur de flux de carbone, le TaC et le Ta<sub>2</sub>C croissent en épitaxie avec le substrat Ta. Une phase intermédiaire, le Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, apparaît entre le TaC et le Ta<sub>2</sub>C et assure la continuité entre les deux phases principales. La relation cristallographique déterminé par l'étude entre le TaC et le Ta<sub>2</sub>C est la suivante :  $\{111\}_{\text{TaC}} // \{0001\}_{\text{Ta}_2\text{C}}$  ;  $\langle 110 \rangle_{\text{TaC}} // \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{Ta}_2\text{C}}$ . Cette relation est en accord la littérature. La relation entre le substrat Ta et le Ta<sub>2</sub>C a également été déterminée :  $\{10\bar{1}\}_{\text{Ta}} // \{\bar{1}101\}_{\text{Ta}_2\text{C}}$  ;  $\langle 10\bar{1} \rangle_{\text{Ta}} // \langle \bar{1}717010 \rangle_{\text{Ta}_2\text{C}}$ . Cette série de relations cristallographiques entre le substrat Ta et le TaC explique la forte texture des carbures de surface. L'autre conclusion de cette étude est que le mode de croissance des couches de carbures est fortement influencé par la valeur du flux du carbone. En dessous d'une certaine valeur limite, la croissance des couches de carbures est colonnaire avec de fortes relations cristallographiques entre phases. Le TaC de surface est orienté sous forme d'aiguilles. Au dessus de cette limite, la microstructure des couches de carbures est beaucoup plus équiaxe et la formation de microstructures orientées en surface est interrompue. Les relations cristallographiques entre TaC et de Ta<sub>2</sub>C sont tout de même conservées, ce qui est moins évident entre le Ta et le Ta<sub>2</sub>C. A condition de mettre en place un dispositif limitant fortement le flux de carbone à la surface du tantale, il est donc possible d'obtenir des carbures de tantale en épitaxie avec le substrat, par cémentation basse pression. Ce type de structure fortement texturée est habituellement obtenu par des procédés de dépôts tels que CVD, PVD ou PLD.

Les mécanismes de croissance des couches de carbures ayant été explorés, une étude de la croissance de ces couches de carbures par cémentation basse pression a été réalisée. Les mesures d'épaisseurs des couches de carbures ont montré que la croissance de ces couches est pilotée par la diffusion du carbone au travers de ces phases. Ceci a été confirmé par une étude bibliographique, montrant le rôle fondamental des flux de carbone sur la croissance des couches de carbures. La diffusion interstitielle du carbone étant thermoactivée, les flux de carbone dans les carbures sont donc fortement dépendants de la température. En dessous de



1900°C, la croissance du TaC est plus rapide que celle du Ta<sub>2</sub>C. Au dessus de cette température, la tendance s'inverse. La température de cémentation est donc un paramètre à considérer si l'on souhaite obtenir un ratio précis d'épaisseurs entre la couche de TaC et de Ta<sub>2</sub>C.

La cémentation du tantale provoque l'apparition d'une couche de précipités de Ta<sub>2</sub>C dans la matrice tantale. Cette couche est formée par diffusion du carbone dans le tantale et par sursaturation du tantale en carbone lors du refroidissement post-cémentation. La croissance parabolique de cette couche en fonction du temps de cémentation montre que celle-ci est pilotée par la diffusion du carbone dans le tantale au cours du cycle de cémentation.

Dans le but de prédire la profondeur de pénétration des précipités de Ta<sub>2</sub>C dans la matrice tantale, il est nécessaire d'obtenir une valeur fiable du coefficient de diffusion du carbone dans le tantale. De grandes différences ont été remarquées entre les coefficients de diffusion tirés de la littérature. La microstructure initiale du tantale peut expliquer les grandes différences des valeurs des coefficients de diffusion. En effet, les joints de grains constituant des zones de diffusion accélérée, la taille de grain peut jouer un rôle sur la diffusion. Une étude sur la détermination de la valeur du coefficient de diffusion du carbone dans le tantale a donc été réalisée à l'aide d'un modèle numérique. Le module thermique de CAST3M a été utilisé pour simuler la diffusion du carbone. Les valeurs des coefficients ont ainsi été déterminées par analyse inverse, à l'aide de mesures d'épaisseurs de couches de précipités de Ta<sub>2</sub>C. Ceux-ci sont spécifiques au matériau tantale utilisé au cours de cette étude et sont compris dans la gamme de valeurs tirées de la littérature. Ces valeurs pourront être utilisées ultérieurement pour des calculs analytiques de prédiction de pénétration de couches de précipités de Ta<sub>2</sub>C.

L'étude de la décomposition des couches de carbures de tantale a été réalisée en appliquant des traitements de recuits sur des échantillons de tantale cémentés. Le recuit permet la diffusion du carbone de la surface fortement concentrée en carbone (couches de TaC et Ta<sub>2</sub>C) vers le substrat tantale. La couche de TaC se consomme au profit de la croissance de la couche de Ta<sub>2</sub>C. L'étude de la cinétique de migration de l'interface Ta<sub>2</sub>C/Ta montre que celle-ci est identique pendant une séquence de cémentation et pendant une séquence de recuit, tant qu'une couche de TaC est présente en surface. Cela montre que le déplacement de cette interface ne dépend que du flux de carbone venant du TaC. En revanche, l'analyse de la cinétique de décomposition des couches de carbures a été perturbée par une décarburation de surface. L'étude bibliographique indique qu'il est possible que cette décarburation ait été provoquée par une faible pression partielle d'oxygène présent dans l'enceinte de protection des échantillons.

L'influence des traitements de recuit sur la couche de précipités de  $Ta_2C$  a permis de valider la théorie de Dahmen sur la précipitation du  $Ta_2C$  à partir d'une matrice tantale sursaturée en carbone. Cet auteur affirme que des lacunes sont nécessaires à la précipitation du  $Ta_2C$ . Celles-ci sont consommées dans le processus. Cette théorie a été vérifiée en constatant la forte diminution de la concentration en précipités intergranulaires dans une zone où une précipitation de  $Ta_2C$  a déjà été réalisée auparavant. De plus, il a été montré que la précipitation du  $Ta_2C$  entre cémentation et recuit, provoque une réinitialisation de la cinétique de croissance de la couche de précipités durant le cycle de recuit. Ce phénomène serait dû à la précipitation du  $Ta_2C$  post-cémentation. En début de recuit, la concentration en carbone dans la matrice tantale est égale à la limite de solubilité du carbone à la température ambiante, soit  $5.10^{-3}$  % mass. Cette faible concentration dans le tantale fait que le flux de carbone est comparable à celui du début de cycle de cémentation.

L'étude de décomposition des couches de carbures a donc permis de maîtriser le type de microstructure à la surface du tantale. Des gammes de traitements ont été déterminées pour avoir à la surface du tantale, au choix du  $TaC$ , du  $Ta_2C$  ou du  $Ta(C)$  avec  $Ta_2C$  aux joints de grains. Ces traitements ont été appliqués avec succès sur des creusets en tantale.

## Perspectives

Des essais de tenue à la corrosion des creusets cimentés vis-à-vis des métaux liquides ont débuté. Ces tests ont été réalisés avec de l'aluminium liquide. Ceux-ci n'ont pas été exploités à l'heure actuelle. Il sera intéressant de continuer cette série d'essais.

Les joints de grains semblent jouer un rôle important dans la diffusion du carbone dans le tantale. Du fait que le flux de carbone dans le tantale joue un rôle dans la croissance de la couche de  $Ta_2C$ , les joints de grains pourraient également influencer sur la croissance des couches de carbures de surface. Une variation du coefficient de diffusion du carbone dans le tantale pourrait donc expliquer les disparités observées entre les différentes valeurs de coefficients de croissance de couches relevées dans la littérature. De plus, l'état microstructural de départ des échantillons de tantale est très peu décrit dans les conditions expérimentales des publications sur la croissance des couches de carbures. Il serait donc intéressant d'étudier plus précisément l'impact de la microstructure initiale sur la diffusion du carbone dans le tantale.

La cémentation d'un alliage tantale avec 2,5 % de tungstène ( $TaW_{2,5}$ ) a été brièvement abordée au cours de cette étude. Des essais de cémentation et de cémentation/recuit ont été réalisés. L'ajout de tungstène modifie visiblement la diffusion du carbone. Pour les mêmes conditions de cémentation, la couche de  $TaC$  est plus épaisse dans le  $TaW_{2,5}$ . La cémentation plus rapide du  $TaW_{2,5}$  pourrait donc permettre de diminuer les temps de traitements. A propos des précipités de  $Ta_2C$ , le  $TaW_{2,5}$  diminue la précipitation intragranulaire et favorise l'apparition des précipités aux joints de grains. De plus, la croissance des grains de tantale semble ralentie durant le traitement de chauffe. L'emploi de cet alliage pourrait donc améliorer les performances de la protection anticorrosion apportée par la cémentation, du fait de la précipitation du  $Ta_2C$  plus intense aux joints de grains. De plus, l'impact du traitement thermique sur la taille de grains est réduit, diminuant ainsi l'impact sur les propriétés mécaniques. Il serait donc intéressant de réaliser une étude plus poussée concernant la cémentation de ce matériau.